DIE BEZIEHUNGEN

DER

BENZOLDERIVATE

ZU DEN

VERBINDUNGEN DER FETTREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH GOOSE
aus Essen a. d. Ruhr.

STUTTGART.
DRUCK DER UNION DEUTSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT.
1897.

DIE BEZIEHUNGEN

DER

BENZOLDERIVATE

ZU DEN

VERBINDUNGEN DER FETTREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH GOOSE

aus Essen a. d. Ruhr.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

STUTTGART.

DRUCK DER UNION DEUTSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0125

MEINEM LIEBEN VATER

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Es war meine Absicht, eine experimentelle Arbeit zu liefern. Ein Unglück, welches mir im Laboratorium zustiess und mich im Gebrauche meiner Hände — wenigstens zeitweilig für experimentelles Arbeiten — stark beeinträchtigte, veranlasste mich jedoch, eine litterarische Arbeit zu verfassen.

An dieser Stelle sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. E. Bamberger am Eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit begonnen, und Herrn Privatdocent Dr. H. Rupe an der Universität zu Basel, unter dessen liebenswürdiger und fördernder Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeine Einleitung.

Die gewaltigen Fortschritte, welche die organische Chemie in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, eröffneten der Spekulation ein weites Feld. Die Erfolge, welche dieser Zweig der Erkenntnis unter anderem in der Entwickelung der chemischen Industrie (namentlich seit Aufstellung der Kékuléschen Benzoltheorie) errungen, reizten — in Theorie und Praxis — zu immer weiterem Vordringen. Der Arbeit des Forschers war es wert, die weite Kluft, welche bis in die neueste Zeit die organische Chemie gewissermassen in zwei grosse Lager schied, zu überbrücken, d. h. Körper der aliphatischen Reihe in solche der aromatischen überzuführen und vice versa. Veranlasst wurden diese Arbeiten grossen Teils durch das Bedürfnis, die Konstitution des Benzols endlich genau zu ermitteln.

Schon lange hatte man den Uebergang von Kohlenwasserstoffen bezw. Kohlenwasserstoffderivaten einer Reihe in solche der anderen beobachtet; so Berthelot[1]) 1867 die Polymerisation von Acetylen zu Benzol beim Durchleiten der dampfförmigen Verbindung durch glühende Röhren und umgekehrt den Zerfall des Benzols in Acetylen unter den gleichen Bedingungen. Auch beim Behandeln des Benzols mit rauchender Jodwasserstoffsäure gelangte er zu Hexan[2]).

[1]) Berthelot, Compte rend. **63**, 479; Bull. **7**, 303; Ann. d. Chem. **141**, 173.

[2]) Baeyer, Ann. d. Chem. **155**, 266. Wreden, Ann. d. Chem. **187**, 153. Kishner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 559, **26**, Ref. 96 und **1**, 127; Ann. d. Chem. **278**, 88.

Eine weitere wichtige Synthese war die — bereits 1839 von Kane bewirkte — Kondensation des Acetons zu Mesetylen, dessen Konstitution später Baeyer festlegte.

Endlich sei noch erwähnt die von Nietzki und Benkiser[1]) ausgeführte Synthese des Kohlenoxydkaliums, die deshalb bemerkenswert ist, weil sich hier der Benzolkern aus sechs vorher isolierten Kohlenstoffatomen bildet, nämlich beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über glühendes Kalium.

Nur teilweise wurde, wenn sie bestanden hat, die Hoffnung erfüllt, durch diese und andere Arbeiten die Konstitution des Benzols zu ergründen; sie blieb nach wie vor zweifelhaft. Indessen zeitigten alle diese in so ausgedehntem Masse angestellten Untersuchungen eine bedeutend erweiterte Kenntnis der verschiedensten Zweige der Chemie. Man fand die wichtigsten Beziehungen zwischen aliphatischer und aromatischer Reihe und schuf dadurch das Bindeglied zwischen beiden. Um nur eines von vielen zu nennen, sei an den allmählichen Uebergang von Bernsteinsäure in Dioxyterephtalsäure erinnert[2]).

Sodann begründete A. v. Baeyer durch seine klassischen Arbeiten „Ueber die Konstitution des Benzols“ die Stereochemie der ringförmigen Verbindungen, indem er die Isomerieerscheinungen dieser Körper mit der der Maleïn- und Fumarsäure verglich. Während man bisher die hydrierten Verbindungen zwar als Additionsprodukte des Benzols, aber auch nur als Derivate desselben betrachtete, wurde mit einem Schlage die Sachlage geändert, als Baeyer in diesen Reduktionsprodukten Uebergänge zur Fettreihe kennen lehrte und zeigte, dass die Festigkeit des Ringsystems dem des Benzols lange nicht gleichkomme, ja, dass, trotz ihrer Ringform, diese Verbindungen einen ausgesprochenen Fettcharakter besitzen.

Die eingehende Diskussion über die Theorie des Benzolmoleküls förderte ferner eine gründliche Kenntnis der hydrierten Benzole zu Tage, die in der Folge durch E. Bamberger auf das Naphtalin ausgedehnt wurde und zu überraschenden Thatsachen führte. Es ergaben sich hier — wenn die Hydrierung des Naphtalins auf nur einen Kern des Zweiringssystems beschränkt wurde — Körper, welche gleichzeitig aliphatischen und aromatischen Charakter besassen.

Durch Hydrierung, sei sie nun total oder partiell, werden also

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 499.

[2]) Hermann, Ann. d. Chem. **211**, 306.

aromatische Körper völlig verändert. Die Hydroverbindungen haben zwar mit den aromatischen Körpern Ringform gemein, zeigen aber in ihren chemischen Eigenschaften mannigfache Abweichung und nähern sich den Fettkörpern. Um nur einiges zu erwähnen: Sie werden von Kaliumpermanganat und Brom leicht angegriffen, unter Sprengung der Doppelbindung beim partiell hydrierten Ringsystem; ferner konstatiert man, dass Amidogruppen oder Hydroxyle aromatischer Körper leicht ihre aromatischen Charakteristika verlieren und die Eigenschaften der entsprechenden aliphatischen zeigen. Nach Bambergers Vorgang wurden diese Körper, die mit der Ringform der aromatischen Reihe den Charakter der Fettreihe verbinden, „alicyclische Körper" genannt.

Als die besten Früchte der Untersuchungen über die Konstitution des Benzols kann man aber wohl die Uebertragung dieser theoretischen Anschauungen auf die in der Natur vorkommenden Terpene bezeichnen. Seit einer langen Reihe von Jahren hatte man Experimentaluntersuchungen über die Terpene angestellt, besonders Wallach und seine Schüler in ausgedehntesten Arbeiten, die ein ungeheures experimentelles Material enthalten. Diese Forscher nahmen auch schon einen Zusammenhang zwischen den Terpenen und den Hydrobenzolen an, aber erst Baeyer gelang es, diesen durch die erste Synthese eines Terpens [1]), die er infolge seines vorhergegangenen Studiums der Hydrobenzole unternahm, aufzudecken.

Die Anzahl derjenigen, welche sich mit Hydroderivaten des Benzols beschäftigten, ist nicht gering. Ein grosser Teil gehört der Baeyerschen Schule an. Baeyer selbst hat hauptsächlich die zwei- und mehrbasischen Carbonsäuren des Benzols untersucht, O. Aschan und Einhorn mit seinen Schülern die Monocarbonsäuren. Bamberger erforschte die Basen und Phenole aus der Naphtalinreihe bezw. der „polycyclischen Verbindungen".

Auch eine grosse Anzahl von synthetischen Arbeiten ist zu erwähnen. Vor allem des jüngeren Perkin Untersuchungen [2]), bei denen er durch Esterkondensationen und Darstellungen eines Ringes, vermittelst der Halogenide zu hydrierten Ringkörpern gelangte. Ferner

---

[1]) Ann. d. Chem. **278**, 94.

[2]) Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 53; **18**, 1734, 3246. Journ. Soc. **51**, 244; **57**, 232; **65**, 586. Perkin und Prentice, Journ. Soc. **59**, 828. Perkin und Stenhouse, Journ. Soc. **61**, 75.

die Arbeiten von Knövenagel[1]), Hagemann[2]), W. Wislicenus[3]), Dieckmann[4]) und Anderen.

Es würde zu weit führen, alle die vielen und wichtigen Arbeiten anzugeben, welche durch die Baeyerschen Anregungen mittelbar und unmittelbar unternommen wurden.

Es soll nur noch der Hoffnung Ausdruck gegeben werden, dass diese Methoden über die angeführten Hydroverbindungen zu einer besseren Kenntnis der — ebenfalls in der Natur vorkommenden — Naphtene und Naphtensäuren und deren gegenseitiger Beziehungen führen. Denn diese wichtige — infolge ihres Vorkommens in vielen Naphtasorten in der Natur ausserordentlich verbreitete — Körperklasse, welche von Markownikow und seinen Schülern sowie von Ossian Aschan schon seit längerer Zeit eingehend studiert wurde, hat die Aufmerksamkeit der Chemiker seit ihrem Bekanntwerden in hervorragendem Masse gefesselt. Demnach dürfte es sich lohnen, die „Hydrierungsarbeiten", welche die Veranlassung und den Ausgangspunkt zu den angeführten weiteren Arbeiten gaben, eingehender zu betrachten.

Es ist der Zweck der folgenden Zeilen, einen Ueberblick über die wichtigsten dieser „Hydrierungsarbeiten", nämlich die Untersuchungen A. v. Baeyers, Rassows, O. Aschans, A. Einhorns und E. Bambergers in genetischer Reihenfolge zu geben und zu dem Ende diejenigen Thatsachen zusammenzustellen, welche Aufschluss gewähren, wie der Charakter der ringförmigen Verbindungen durch Hydrierung beeinflusst wird. Dabei dürfte es gestattet sein, zusammenzufassen inwieweit — bis jetzt — die Arbeiten zur Festlegung der Konstitution des Benzols beigetragen haben.

Der besseren Uebersicht halber sollen die Arbeiten der einzelnen Autoren nicht gemeinsam, sondern getrennt behandelt werden.

Die Untersuchungen A. v. Baeyers in dieser Frage.

A. v. Baeyer verfolgte, als er im Jahre 1886 seine Arbeiten über die Konstitution des Benzols begann, in erster Linie den Zweck, den viel diskutierten Bau dieses Kohlenwasserstoffs fest-

[1]) Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1085, 1951.
[2]) Hagemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876.
[3]) W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **275**, 363.
[4]) Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 102, 965.

zulegen, der, ebenso wie seine zahlreichen Derivate, das grösste Interesse in Anspruch nimmt, wegen der leichten Bildung aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, der grossen Beständigkeit und der Beziehungen zu anderen Ringgebilden[1]).

Die mannigfache Interpretation, welche das Benzolmolekül seit Kékulé erfahren hatte, beschränkte sich zumeist auf Stellungsfragen. Immer dringender wurde aber die Forderung, die eigentliche Natur des Benzolmoleküls zu ergründen, d. h. die Funktion der vierten Valenz des Kohlenstoffatoms im Ringe klarzustellen.

Um nun die Konstitution des Benzols zu ermitteln, bewirkten bereits Kékulé und andere Forscher Sprengungen des Ringes durch Oxydation desselben. Diese Versuche führten aber zu keinem Resultate, da die Verwendung der Valenzen im Molekül sowie die Natur der im Benzol wirkenden chemischen und physikalischen Kräfte nicht aufgeklärt wurden. Hier setzte nun Baeyer ein, indem er versuchte, durch ein genaues Studium der Zwischenprodukte zwischen den gesättigten und ungesättigten Fettkörpern einerseits[2]) und dem Benzol bezw. dessen Derivaten andererseits die Erklärung des Benzolmoleküls zu finden. Die ersten Versuche, von Fettkörpern ausgehend, zu Benzolen zu kommen, misslangen[3]), da die in den Zwischenprodukten meist vorhandenen Sauerstoffatome nicht nur die Zahl der ersteren verminderten, sondern auch zu grosse Schwierigkeiten boten[4]). Immerhin wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dass „Hexahydrobenzol mit Hexamethylen identisch ist, und dass bei dem Uebergang von diesem Kohlenwasserstoff zum Benzol die Stellung der die Wasserstoffatome vertretenden Gruppen unverändert bleibt“[5]).

Bevor nun die vom Benzol ausgehenden Versuche besprochen werden, seien die Arbeiten erwähnt, welche die Grundlage zu den „Hydrierungsarbeiten“ bilden.

Der erste, welcher sich mit der Hydrierung von Benzolcarbonsäuren beschäftigte, war Hermann[6]) im Jahre 1865 in seinen Arbeiten über die Reduktion der Benzoësäure, aus der die Benzoleïnsäure resultierte. Schon damals interessierte sich Baeyer für diese Studien, die zunächst auf seine Veranlassung im Jahre 1867 von

---

[1]) Vergl. allgemeine Einleitung.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 674, 2269.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3454; **19**, 159, 428, 1797, 1803.
[4]) Ann. d. Chem. **245**, 105.
[5]) Ebenda und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1799.
[6]) Ann. d. Chem. **132**, 75; vergl. auch Kolbe, Ann. d. Chem. **118**, 122.

Graebe und Born weitergeführt wurden. Diese [1]) reduzierten Phtalsäure in der Kälte mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, und obwohl nicht bezweifelt werden kann, dass sie nur ein Gemisch verschiedener Hydrophtalsäuren [2]) vor sich hatten, erzielten sie wichtige Resultate, die speziell Baeyer zu weiterem Forschen anregten. Er suchte die damals noch wenig bekannten Mono- und Dicarbonsäuren des Benzols durch allmählichen Abbau der Mellithsäure darzustellen [3]).

Von den wichtigen Ergebnissen dieser Studien sei nur erwähnt, dass die perhydrierten Säuren sich vollständig wie gesättigte Fettsäuren verhalten, im Gegensatz zu den partiell hydrierten Säuren, welche wie ungesättigte Fettsäuren reagieren [4]), dass ferner hier die ersten Anzeichen einer neuen Isomerie vorlagen, die später durch die Theorie von van't Hoff und Le Bel eine Erklärung fand.

Auf diesem Punkte blieben die Untersuchungen lange Zeit stehen. Andere Fragen beschäftigten die chemische Welt. Baeyer begann grössere Untersuchungen über Acetylenverbindungen, um die Natur des Kohlenstoffatoms zu ergründen, kam aber im Laufe der Arbeit [5]) zu der Einsicht, dass eine fruchtbare Weiterführung dieser Spekulationen nur durch die Feststellung der Konstitution des Benzols möglich sei, „weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner grossen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Benzols einnimmt". Da ferner der Fortschritt der stereochemischen Forschungen, hauptsächlich die Schriften von van't Hoff-Le Bel [6]) und J. Wislicenus [7]), diese Frage wieder mächtig angeregt hatten, begann Baeyer neuerdings das Studium der Benzolcarbonsäuren. Der Grund dafür, dass gerade die Carbonsäuren des Benzols gewählt wurden, liegt wohl hauptsächlich darin, dass einmal diese mit Natriumamalgam leicht reduzierbar, und ferner darin, dass die charakteristischen Carboxylgruppen leicht erkennbar sind und deshalb leicht Schlüsse auf besondere Konstitutionsverhältnisse gestatten [8]). Da die Stereochemie im Jahre 1886, als Baeyer seine

---

[1]) Ann. d. Chem. **142**, 330.
[2]) Ann. d. Chem. **258**, 158, 187; **269**, 155.
[3]) Ann. d. Chem. Suppl. VII. **1**, 166, 325.
[4]) Ann. d. Chem. Suppl. VII. 54.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 674 u. 2269.
[6]) La chimie dans l'espace 1875.
[7]) Räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen. Leipzig 1889.
[8]) Isomerie.

Untersuchungen begann, noch im Beginn ihrer Entwickelung war, sah selbiger sich gezwungen, seine Arbeit auf so breiter Grundlage durchzuführen. — Neun Abhandlungen unter dem Haupttitel „Ueber die Konstitution des Benzols“ sind seit 1887 in den Annalen der Chemie erschienen[1]).

Theoretisch am interessantesten und wichtigsten sind die Arbeiten über Terephtalsäure und Phtalsäure.

Baeyers erste Aufgabe musste es sein, die Identität der aus dem Benzol entstehenden gesättigten Verbindungen, denen die Formel C_6H_{12} zukommt, mit den Ringgebilden, die aus aliphatischen Körpern entstehen, nachzuweisen.

Der Formel C_6H_{12} genügen nämlich folgende 9 Formeln: 1. Trimethyl-Trimethylen, 2. Methyläthyl-Trimethylen, 3. Propyl-Trimethylen, 4. Isopropyl-Trimethylen, 5. 1,2-Dimethyl-Tetramethylen, 6. Dimethyltetramethylen, 7. Aethyltetramethylen, 8. Methylpentamethylen, 9. Hexamethylen[2]).

Demnach zerfällt das folgende Problem in zwei Fragen:

„1. Liefert Benzol in allen seinen Verbindungen immer dasselbe Hexahydrobenzol?

„2. Mit welchen dieser neun Kohlenwasserstoffe ist das Hexahydrobenzol identisch?“

Die erste Frage beantwortete Baeyer dahin, „dass aus Hexamethylen Benzol gebildet werden kann, aber nicht, dass Benzol bei der Reduktion immer in Hexamethylen übergehen muss“[3]).

Die Antwort auf die zweite Frage lautet, wie bereits früher bemerkt[4]): Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch[5]).

Bei der Betrachtung der eben besprochenen Ringsysteme muss[6]) die mehr oder minder grosse Spannung auffallen, die in den einzelnen Ringgebilden vorherrscht. Baeyer erklärt dies folgendermassen[7]):

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraëderecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.“

---

[1]) Ann. d. Chem. **245**, 103; **251**, 257; **256**, 1; **258**, 1 und 145; **266**, 169; **269**, 145; **276**, 255; **278**, 88.

[2]) Ann. d. Chem. **245**, 106.

[3]) Ann. d. Chem. **245**, 107; vergl. auch Ann. d. Chem. **278**, 88.

[4]) Vergl. diesen Abschnitt S. 5.

[5]) Ann. d. Chem. **245**, 107.

[6]) Besonders im Modell nach Kékulé.

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2277.

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Diese Spannung wird am geringsten sein im Fünfring, wie eine einfache Betrachtung des Fünfringmodelles lehrt. Ringe von mehr oder weniger Gliedern[1]) werden grössere Spannungen aufweisen. Die Spannung der einzelnen Ringe lässt sich auch leicht berechnen. Dieselbe beträgt:

Für den	Zweiring	$= +55^{\circ}\ 44'$
„ „	Dreiring	$= +24^{\circ}\ 44'$
„ „	Vierring	$= +9^{\circ}\ 34'$
„ „	Fünfring	$= \pm 0^{\circ}\ 44'$
„ „	Sechsring	$= -5^{\circ}\ 16'$
„ „	Siebenring	$= -9^{\circ}\ 33'$[2]).

Der gesättigte Kohlenstofffünfring wäre demnach der natürlichste.

Als Baeyer seine Spannungstheorie aufstellte[3]), waren erst wenige Repräsentanten dieses Ringsystems bekannt, seitdem hat, infolge der stereochemischen Spekulation[4]) zumeist, das Experiment gezeigt, dass sich Pentamethylenringe bilden, wo nur irgend Gelegenheit[5]) dazu vorhanden ist[6]).

Es erübrigt noch, die in den folgenden Betrachtungen benutzte Nomenklatur, welche Baeyer bei Gelegenheit der Phtalsäurearbeiten aufstellte, zu erörtern[7]). Unter Zugrundelegung des Sechseckschemas werden die einzelnen Kohlenstoffatome numeriert und zwar so, dass man bei einem Carboxyl beginnt, z. B.:

[1]) Kohlenstoffatome.

[2]) Die Existenz des Siebenrings ist vielfach gegen die Baeyersche Spannungstheorie ausgespielt worden. Es ist indes nicht einzusehen, weshalb nicht ebensogut eine Minusspannung, d. h. ein Zustand, bei dem die Valenzen nach dem Innern des Moleküls gebogen erscheinen, auftreten soll — zumal man eine solche bereits beim Sechsring annehmen muss.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2277.

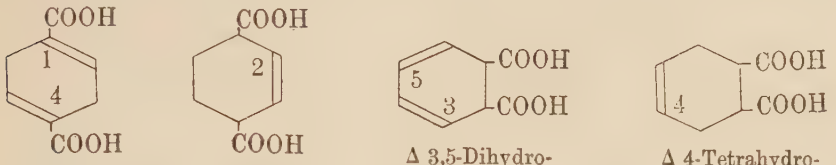
[4]) Vergl. Meyer-Jacobson II. Bd. p. 6.

[5]) Vergl. A. Königs, Zur Geschichte und Theorie des fünfgliedrigen Kohlenstoffringes. Leipzig 1889.

[6]) Ansichten, welche den hier erläuterten Baeyerschen Theorien widersprechen, finden sich u. a. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1363. Sachse, Zeitschrift für physikalische Chemie **10**, 203 und **11**, 185.

[7]) Ann. d. Chem. **245**, 111 u. 137.

dass man ferner die Doppelbindungen, welche mit griechischem Δ bezeichnet werden, mit diesen Zahlen im Sinne der Numerierung benennt; d. h. z. B.:



Δ 1,4-Dihydro-Terephtalsäure | Δ 2-Tetrahydro- | Δ 3,5-Dihydro- | Δ 4-Tetrahydro-Phtalsäure.

Zur Bezeichnung der geometrischen Isomerie bedient man sich zweckmässig des griechischen Γ und setzt diesem + oder — vor, wenn man, wie z. B. bei den Weinsäuren die absolute Asymmetrie der Kohlenstoffatome ausdrücken will, also z. B.:

$$\left.\begin{array}{l}\Gamma + + \\ \Gamma + - \\ \Gamma - -\end{array}\right\} \text{Weinsäuren.}$$

Die Asymmetrie des im Ringe befindlichen Kohlenstoffatoms unterscheidet sich insofern von der des in offener Kette befindlichen Atoms, als es nicht frei um eine Achse rotieren kann. Baeyer nannte erstere deshalb „relative Asymmetrie" im Gegensatz zu der „absoluten Asymmetrie" der letzteren Kohlenstoffverbindungen[1]).

Isomerie tritt nur dann auf, wenn die beiden Carboxylgruppen tragenden Kohlenstoffatome (α) hydriert sind, und diese Art der geometrischen Isomerie hört auf, sobald eines dieser addierten Wasserstoffatome verschwindet[2]).

Methoden der Hydrierung.

Die Hauptmethode zur Reduktion der Benzolcarbonsäuren ist die „Natriumamalgammethode", neben der erst in neuerer Zeit die „Natriumalkoholatmethode" in grösserem Umfange zur Anwendung gelangt ist[3]).

Die Entstehung der ersteren bietet eine hübsche Erläuterung zur Entwickelung der theoretischen Anschauungen über Hydrierung.

Zufällig — bei der Darstellung der Salylsäure — entdeckte Kolbe im Jahre 1860 die Natriumamalgammethode[4]). Er erkannte

[1]) Näheres vergl. im Kapitel über geometrische Isomerie.
[2]) Siehe das spezielle Kapitel hierüber.
[3]) Durch Einhorn und Schüler.
[4]) Ann. d. Chemie **118**, 122.

sofort ihre Bedeutung — „er hofft von ihr sehr interessante Resultate".

Auf Kolbes Veranlassung nahm Hermann im Jahre 1865 die Versuche wieder auf in einer Arbeit „Ueber die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Benzoësäure". Er bestätigte die verschiedenartige Wirkung der Reduktion in alkalischer und saurer Lösung [1]). Zwei Jahre später benützten Graebe und Born in ihrer Arbeit „Ueber Hydrophtalsäuren" Natriumamalgam in ausgedehntem Masse. Zur Abstumpfung der sich bildenden Natronlauge wendeten sie Essigsäure an, beobachteten aber, dass der Verbrauch von Natriumamalgam dadurch bedeutend gesteigert werde [2]). Die Konstitution der erzielten Hydrokörper wurde freilich nur angedeutet [3]). Wichtiger war die — hier zum ersten Male ausgesprochene — Annahme, dass die Anlagerung von Wasserstoff sehr wahrscheinlich an dem α-Kohlenstoff, d. h. an dem mit Carboxyl behafteten Kohlenstoffatome, erfolge [4]).

Die Bestätigung erfolgte 1873 durch Baeyer [5]). — Leider ruhte nun die Forschung, bis Baeyer im Jahre 1886 die Theorie der Reduktion mit Natriumamalgam entwickelte. Er wendete als erster den Kohlensäurestrom an und machte ferner die wichtige Entdeckung [6]), dass Natriumamalgam absolut rein sein muss, um wirksam zu sein [7]), da Beimengungen wahrscheinlich galvanische Ströme verursachen, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen entbinden, d. h. ihn nicht an dem zu reduzierenden Molekül fixieren, eine Beobachtung, die später von O. Aschan bestätigt wurde [8]).

Dieser hatte, angeregt durch die Studien Baeyers, im Jahre 1889 die Hermannschen Arbeiten wiederholt, zunächst aber nur ungenügende Resultate mit der Natriumamalgammethode erzielt. Eine wesentliche Verbesserung gelang ihm jedoch im Jahre 1890, indem er einen schwachen, konstanten Kohlensäurestrom, anstatt in der Kälte, bei Wasserbadtemperatur einleitete.

Die Einführung von Kohlensäure [9]) in die Reaktion wurde ver-

[1]) Ann. d. Chem. **132**, 75.
[2]) Ann. d. Chem. **142**, 334.
[3]) Ann. d. Chem. **142**, 345.
[4]) Ann. d. Chem. **142**, 33.
[5]) Ann. d. Chem. **166**, 357.
[6]) Laut Privatmitteilung von Herrn Dr. H. Rupe (Basel).
[7]) Vergl. auch Lothar Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 437.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1865.
[9]) Es ist die Angabe Willstädters zu berichtigen, dass die Hauptverbesserung Aschans in der Anwendung des Kohlensäurestroms liege. Derselbe

anlasst durch die — bereits von Graebe und Born gemachte — Beobachtung, dass Mineralsäuren und auch Essigsäure den Verbrauch von Natriumamalgam erheblich steigern, weil die Wasserstoffatome zu wenig fixiert werden und meist als chemisch unwirksame Moleküle entweichen.

Die Anwendung der Natriumamalgammethode hat mannigfache Modifikationen erfahren. Je nach der Natur der zu reduzierenden Säure musste anders operiert werden. Bereits Hermann arbeitete in alkalischer und in salzsaurer Lösung [1]). Graebe und Born wandten — zum ersten Male — die Essigsäure mit Erfolg an [2]). Baeyer benützte vielfach Kohlensäure, um überschüssiges Alkali zu vermeiden, und arbeitete, je nach Art des Falles, in der Kälte oder in der Wärme, mit oder ohne Eiskühlung, mit Schütteln oder beständigem Umrühren oder ohne diese Operation, wie es gerade die betreffende Säure erheischte. (Die Vorschriften für die einzelnen Säuren sind jedesmal in dem experimentellen Teile der Baeyerschen Arbeiten angegeben worden.) So wurde aus Terephtalsäure bei gelindem Erwärmen, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, bei ruhigem Stehenlassen und allmählichem Eintragen des Natriumamalgams Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure dargestellt [3]). Wurde dagegen Natriumamalgam auf einmal eingetragen, durch die Lösung ein konstanter schwacher Strom von Kohlensäure geleitet und dabei fortwährend der Inhalt des Kolbens umgeschüttelt, sowie durch ein Kältegemisch für gute Abkühlung gesorgt, so entstanden die beiden geometrisch isomeren Δ 2,5-Dihydrosäuren. Daraus folgte, dass in gewissen Fällen freies Alkali im stande ist, Umlagerungen hervorzubringen [4]). Unterliess man das Schütteln, so ergab sich stets ein Gemisch von Δ 2,5-Γ cis und Γ trans, Δ 1,4- und Δ 1,5-Dihydrosäuren, auch dann war also schon die umlagernde Wirkung des Alkali bemerkbar [5]).

Ganz analoge Verhältnisse zeigen die Naphtoësäuren. α-Naphtoësäure, in der Kälte reduziert, liefert Δ 2- oder Δ 3-Dihydrosäure [6]).

---

war bereits von Baeyer bei der Reduktion der Terephtalsäure im Jahre 1886 benützt worden. Willstädter Inaugural-Dissertation. München 1894, p. 28.

[1]) Ann. d. Chem. **132**, 75.

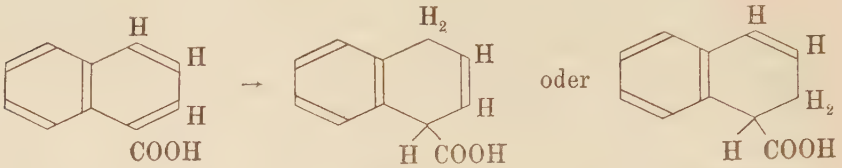
[2]) Ann. d. Chem. **142**, 334.

[3]) Ann. d. Chem. **245**, 143; vergl. auch Ann. d. Chem. **251**, 264 und 291.

[4]) Vergl. Spezialkapitel über Umlagerung der Doppelbindung.

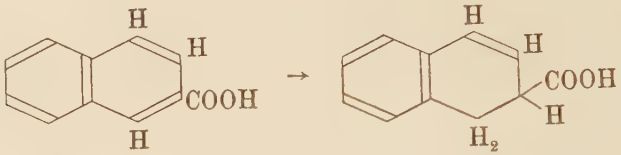
[5]) Ann. d. Chem. **251**, 292.

[6]) Ann. d. Chem. **266**, 173 u. 176.



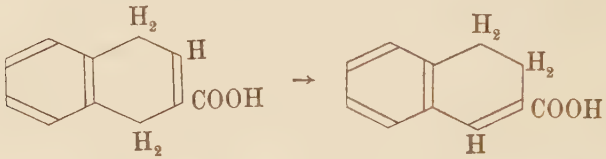
α Naphtoësäure — Δ 2-Dihydrosäure — Δ 3-Dihydrosäure.

β-Naphtoësäure liefert in der Kälte Δ 3-Säure, welche beim Kochen mit Natronlauge



β-Naphtoësäure — Δ 3-Dihydrosäure

in Δ 2, wahrscheinlich sogar in Δ 1-Dihydrosäure[1]) übergeht



Δ 2-Dihydrosäure — Δ 1-Dihydrosäure.

Bei der Isophtalsäure entsteht durch Reduktion, welche übrigens ungleich schwieriger vor sich geht, als bei der Para- und Orthophtalsäure, in der Kälte so gut wie gar keine Hydrosäure[2]), bei einer Temperatur von 40 bis 50° dagegen ein Gemisch der geometrisch isomeren Hexahydroïsophtalsäuren[3]). Di- und Tetrahydrosäuren konnten dagegen in keiner Weise erzielt, bezw. mit Sicherheit bestimmt werden[4]).

Aus der Phtalsäure entsteht bei Gegenwart von Essigsäure unter starkem Umrühren[5]) und Eiskühlung Δ 3,5-1' trans-Dihydrophtalsäure[6]). Lässt man statt der Essigsäure Kohlensäure einwirken und arbeitet bei Zimmertemperatur, dann erhält man Δ 2,6-Dihydrophtalsäure[7]).

---

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 174.
[2]) Ann. d. Chem. **276**, 258.
[3]) Ann. d. Chem. **276**, 259.
[4]) Ann. d. Chem. **276**, 255.
[5]) Rührwerk.
[6]) Ann. d. Chem. **269**, 189.
[7]) Ann. d. Chem. **258**, 188.

Die Tetrahydrosäuren entstehen entweder durch Weiterreduktion der Dihydrosäuren oder durch direkte Hydrierung der Phtalsäuren. Im ersteren Falle kann in der Kälte sowie in der Wärme gearbeitet werden, je nachdem Umlagerungen erzielt werden sollen oder nicht [1]). In letzterem Falle wird ausschliesslich mit Natriumamalgam gekocht, wobei oft ein grosser Ueberschuss und sehr viel Zeit nötig ist.

Als Beispiel mag die Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure dienen [2]), welche durch Kochen mit Natriumamalgam aus Δ 1,4-Dihydrosäure, sowie aus Terephtalsäure erhalten werden kann. Die Δ 2-Tetrahydroterephtalsäuren entstehen nicht direkt aus Terephtalsäure, sondern aus Δ 1,3-Dihydrosäure mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig, sowie aus Δ 1,5-Dihydrosäure mit Natriumamalgam, endlich aus dem 2,3-Dibromid der Hexahydrosäure mit Zinkstaub und Eisessig [3]).

Auch bei der Phtalsäurereihe sind die Tetrahydrosäuren sowohl aus den Dihydrosäuren wie aus Phtalsäure darstellbar [4]), so Δ 2 aus Phtalsäure bei Anwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Die Hexahydrosäuren lassen sich nur schwierig mit Natriumamalgam direkt herstellen. Leichter entstehen sie mittels rauchender Jodwasserstoffsäure [5]) oder mit Eisessig und Zinkstaub aus den Hydrobromiden der Tetrahydrosäuren, bei welcher Reaktion das Brom einfach durch den Wasserstoff ersetzt wird [6]).

Die Bromide der verschiedenen Hydrosäuren erweisen sich oft viel reaktionsfähiger wie die reinen Hydrierungsprodukte der Carbonsäuren.

Endlich ist die Anwendung von Natronlauge oder Natriumcarbonat stets dem einzelnen Falle angepasst. So gibt Astié an [7]), dass bei der Reduktion der Phtalsäure die Gegenwart von Natriumcarbonat beschleunigend auf den Gang der Reaktion einwirke, während eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung viel langsamer reduziert werde.

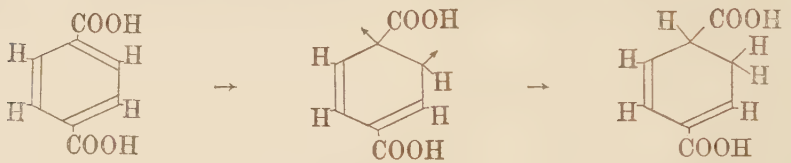
---

[1]) Siehe Spezialkapitel.
[2]) Ann. d. Chem. **245**, 159 und **251**, 284.
[3]) Ann. d. Chem. **251**, 305 und 308, sowie **258**, 35.
[4]) Ann. d. Chem. **258**, 198.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1806.
[6]) Ann. d. Chem. **245**, 169.
[7]) Ann. d. Chem. **258**, 188.

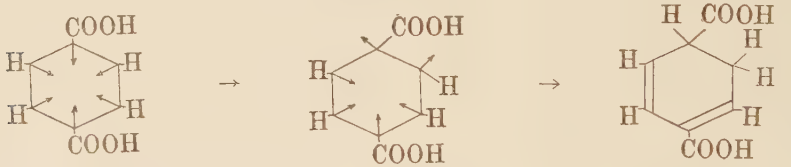
Eine übersichtliche graphische Zusammenstellung des genetischen Zusammenhangs der einzelnen Säuren findet sich bei Villiger[1]).

Theorie der Hydrierung.

Aus allen im vorhergehenden Abschnitt behandelten Thatsachen ergibt sich, dass die Reduktion mit Natriumamalgam wichtige und für das Studium der Reduktionsprodukte des Benzols, speziell der Benzolcarbonsäuren, unentbehrliche Erfahrungssätze zeigt. Graebe und Born und später Baeyer — bei der Mellithsäure — beobachteten, dass sich leicht Wasserstoffatome an Benzolcarbonsäuren anlagern lassen. Dieser Umstand veranlasste Baeyer, genauer zu untersuchen, ob es die Carboxyle sind, welche den Eintritt von Wasserstoffatomen so leicht machen[2]). Dies wurde bestätigt, zugleich aber auch festgestellt, dass stets nur Wasserstoffatompaare eintreten, ein Umstand, der sich dadurch erklären lässt, dass durch die Anlagerung von einem Wasser-



Benzol-p-Dicarbonsäure — Zwischenstadium — Δ 3,5-Dihydrosäure



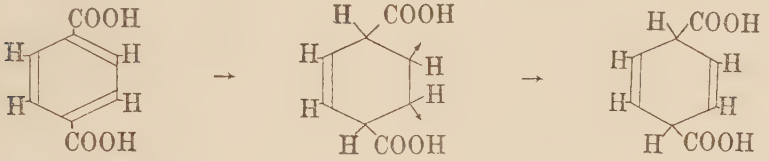
Benzol-p-Dicarbonsäure — Zwischenstadium — Δ 3,5-Dihydrosäure

stoffatom am Nachbarkohlenstoffatom eine Valenz disponibel werden muss, die jedoch einzeln weder freibleiben, noch sich binden kann. Infolgedessen werden bei der Sprengung einer Doppelbindung die beiden disponibel werdenden Valenzen sofort Verwendung finden müssen. Diese kann verschieden sein. Wird das eintretende Wasserstoffatompaar an zwei benachbarte Kohlenstoffatome unter Sprengung der Doppelbindungen geführt, so muss, wie oben gezeigt, eine sofortige Besetzung der beiden freiwerdenden Valenzen erfolgen. Wird

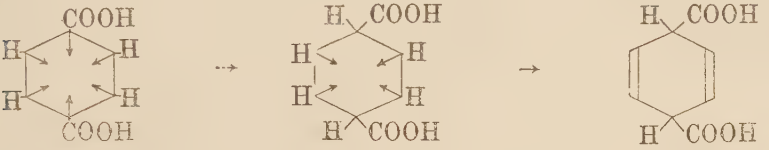
[1]) Villiger, Inaugural-Dissertation. München 1893. Für Terephtalsäure p. 13, für Phtalsäure p. 17.

[2]) Ann. d. Chem. **142**, 130.

das Wasserstoffatompaar dagegen an zwei getrennt voneinander befindliche, z. B. an die Parakohlenstoffatome dirigiert, so werden zwei Valenzen disponibel,



Benzol-p-Dicarbonsäure — Zwischenstadium — Δ 2,5-Dihydrosäure



Benzol-p-Dicarbonsäure — Zwischenstadium — Δ 2,5-Dihydrosäure

welche sich wieder gegenseitig zu einer neuen Doppelbindung zusammenschliessen.

Eine zweite wichtige Beobachtung war, dass die Wasserstoffaddenden stets zuerst an das mit Carboxyl besetzte Kohlenstoffatom treten und erst, wenn dieses besetzt ist, auch die anderen Kohlenstoffatome aufsuchen. Zur Erklärung dieser Thatsachen zog Baeyer die Erfahrungen der Elektrochemie heran und fand auch eine sehr befriedigende Lösung, die ihn späterhin[1]) zu dem Ausspruche veranlasste:

„Alles weist darauf hin, dass die Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi ein Vorgang ist, bei dem die Elektricität eine hervorragende Rolle spielt."

Da die Carboxylgruppe stark negativen Charakter besitzt und ebenso auch die Doppelbindungen negativ wirken oder doch in Verbindung mit Carboxyl oder in Nachbarschaft zu einander den negativen Charakter des Carboxyls erhöhen, während die neu eintretenden Wasserstoffatome stark positiv sind, so werden die letzteren an die negativste Stelle des Benzolmoleküls, d. h. an die α-Kohlenstoffatome, dirigiert.

Baeyer drückt dies Gesetz folgendermassen aus[2]):

„Eine Reduktion findet nur dann statt, wenn Wasserstoffionen[3])

---

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 174.

[2]) Ann. d. Chem. **269**, 171.

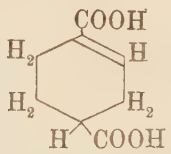
[3]) Ionen sind als gleichbedeutend mit Wasserstoff in statu nascendi angenommen.

in das Innere des Moleküls eindringen. Die Anzahl der eindringenden Ionen ist bedingt durch die Anzahl der negativen Gruppen, welche die Reduktion überhaupt ermöglichen — in vorliegendem Falle die Carboxyle in Verbindung mit den negativen Doppelbindungen —; die Carboxyle wirken dirigierend auf die Ionen ein, indem sie dieselben dem α-Kohlenstoffatom zuführen. Ist an einem α-Kohlenstoffatom schon ein Wasserstoff vorhanden, so geht das zweite Ion an ein β-Kohlenstoffatom. — Erhöhung der Temperatur bewirkt den Eintritt einer grösseren Anzahl von Ionen."

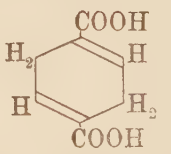
Die eintretenden Wasserstoffionen sprengen also die Doppelbindung, und dies geschieht, wie gezeigt, unter ganz bestimmten Bedingungen. Es fragt sich nun, wann diese Bedingungen gegeben sind und wann nicht? — Gegeben sind sie, wenn die eintretenden positiven Wasserstoffionen eine ungeschwächte negative Gruppe vorfinden, d. h. ein Kohlenstoffatom, das nur mit negativen Gruppen verbunden ist. Ist dagegen mit dem in Frage kommenden Wasserstoffatom eine positive Gruppe verbunden, z. B. das positive $CH_2\rightarrow$, so wird die Wirkung der negativen Gruppen abgeschwächt, unter Umständen unwirksam gemacht.

Ein Beispiel möge das erläutern.

In der Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure und der Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure sind mit



Δ 1-Tetrahydrosäure

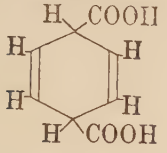


Δ 1,4-Dihydrosäure

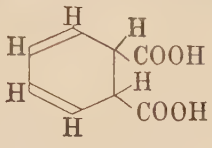
dem α-Kohlenstoffatom einmal das negative Carboxyl und die negative Doppelbindung verbunden, ferner die positive Methylengruppe, welche die Wirkung der beiden ersteren paralysiert. Beim Behandeln der Δ 1,4-Dihydrosäure mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht Δ 2-Tetrahydrosäure, nicht aber wie zu erwarten stand, Δ 1-Tetrasäure. Baeyer nimmt zur Erklärung dieser irregulären Reduktion an: Es entstehe zunächst Δ 1,5-Disäure, welche weiter zu Δ 2-Tetrasäure reduziert würde. In der Wärme entsteht Δ 1-Tetrasäure. Es ist aber zweifelhaft, ob die Reduktion eine direkte ist oder dem indirekten Vorgang in der Kälte entspricht[1]).

[1]) Ann. d. Chem. **251**, 274—276.

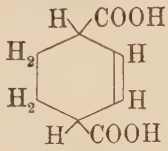
Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Δ 2,5- und Δ 3,5-Dihydrosäuren sowie der Δ 2-Tetrahydrosäure. Dieselben lassen sich in der Kälte nicht reduzieren, weil ihre Doppelbindungen sich in der



Δ 2,5-Dihydrosäure

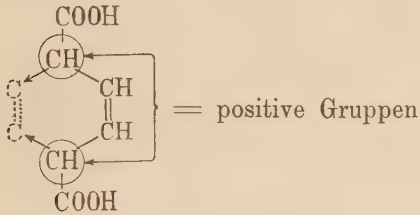


Δ 3,5-Dihydrosäure



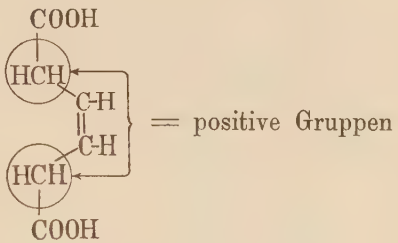
Δ 2-Tetrahydrosäure

β-γ-Stellung befinden, wodurch die Reduktion[1]) ungemein erschwert wird[2]). Ein Vergleich mit der aliphatischen Hydromuconsäure erleichtert diese Auffassung.



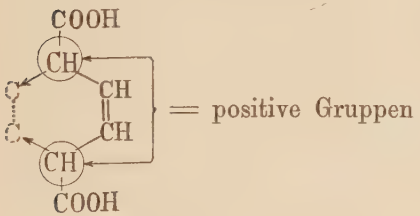
= positive Gruppen

Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure



= positive Gruppen

Δ β-γ-Hydromuconsäure



= positive Gruppen

Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure

Anders ausgedrückt lautet diese Gesetzmässigkeit: „Diejenigen Doppelbindungen, welche nicht mit den α-β-Kohlenstoffatomen, sondern mit den β-γ-Kohlenstoffatomen verbunden sind, lassen sich nicht direkt weiter reduzieren. Ihre Umlagerungsprodukte jedoch, welche die Doppelbindung in der α-β-Stellung enthalten, können weiter reduziert werden."

(Im übrigen verweise ich auf das spätere Kapitel von der Umlagerung der Doppelbindungen.)

Bei der Reduktion von Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure entsteht, wie bereits bemerkt, unter Lösung der Δ 1-Doppelbindung leicht Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure. Dies ist nicht nur der Wirkung des negativen

[1]) Ann. d. Chem. **251**, 265.

[2]) In der Kälte.

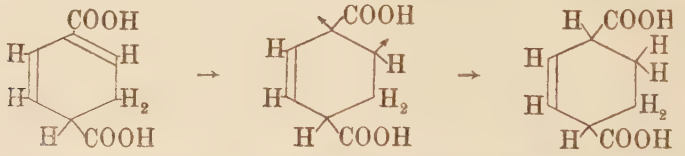
Carboxyls am α-Kohlenstoffatom, sondern auch der mit letzterem verbundenen Doppelbindung zuzuschreiben oder mit Baeyer ausgedrückt:

Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure — Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure.

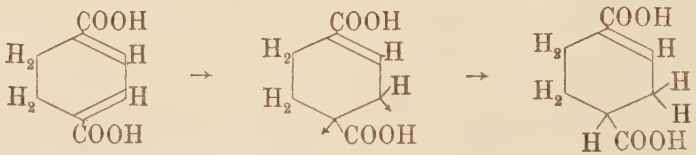
„Alle Einflüsse, welche die sauren Eigenschaften eines Carboxyls vergrössern, wirken in demselben Sinne auf die Reduktionsfähigkeit der damit verbundenen Doppelbindungen ein“ [1]).

Analog dieser Säure lässt sich die Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure leicht zu Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure reduzieren. — Interessant ist hierbei besonders die Entstehung der β-γ-Doppelbindung.

Wie bei der Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure eine in der α-β-Stellung befindliche Doppelbindung hydriert wird, hätte man bei der Δ 1,3-Säure eine Δ 1-Tetrahydrosäure erwarten mögen. Da eine Δ 2-Tetrahydrosäure entsteht, ist erwiesen, dass beide Doppelbindungen gleichzeitig angegriffen werden, d. h.

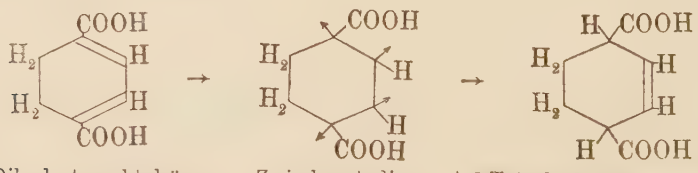


Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure — Zwischenstadium — Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure



Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure — Zwischenstadium — Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure

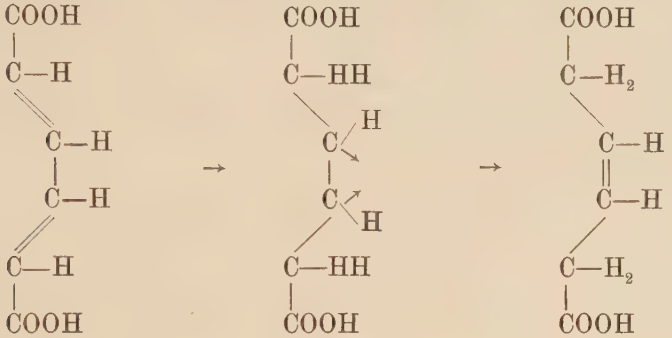
entsteht nicht, sondern



Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure — Zwischenstadium — Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure

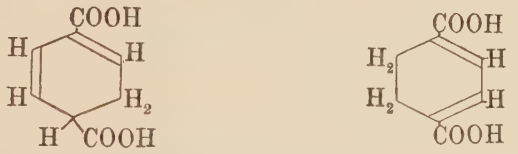
[1]) Ann. d. Chem. **251**, 271.

je ein Wasserstoffatom wandert an das α-Kohlenstoffatom und die zwei disponiblen Valenzen der β-Kohlenstoffatome treten zu einer neuen Doppelbindung zusammen. Auch hier findet sich in der Reduktion der Muconsäure eine vollkommene Analogie[1]), indem dieselbe mit Natriumamalgam in die β-γ-Hydromuconsäure übergeht



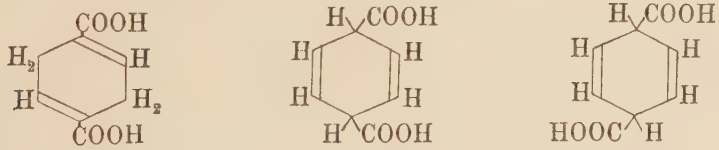
Muconsäure — Zwischenstadium — Δ β-γ-Hydromuconsäure

Stellt man nach diesen Betrachtungen die Hydrosäuren der drei isomeren Phtalsäuren zusammen, so ergibt sich, dass von den fünf theoretisch möglichen und bekannten Dihydroterephtalsäuren nur zwei reduzierbar sind, nämlich Δ 1,5- und Δ 1,3-Disäuren, weil bei ihnen



Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure — Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure

allein die oben diskutierten Reduktionsbedingungen gegeben sind, während die drei übrigen Säuren Δ 1,4; Δ 2,5-Γ-Cis- und Δ 2,5-Γ-Trans-dihydroterephtalsäuren obige Reduktionsbedingungen nicht erfüllen und folglich nicht direkt weiter reduzierbar sind.



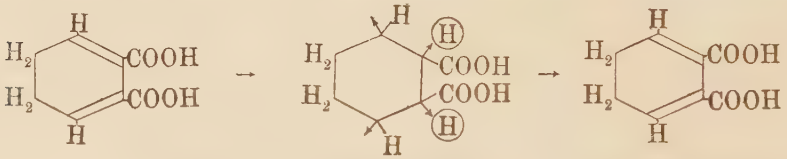
Δ 1,4-Dihydro-terephtalsäure — Δ 2,5-Γ-Cis-Dihydro-terephtalsäure — Δ 2,5-Γ-Trans-Dihydro-terephtalsäure

[1]) Ann. d. Chem. **251**, 279.

In der Phtalsäurereihe ist von den bekannten fünf Dihydrosäuren nur eine, nämlich Δ 2,4-Dihydrophtalsäure, direkt reduzierbar, die übrigen Δ 2,6-; Δ 1,4-; Δ 3,5-Γ-Cis; Δ 3,5-Γ-Trans nicht.

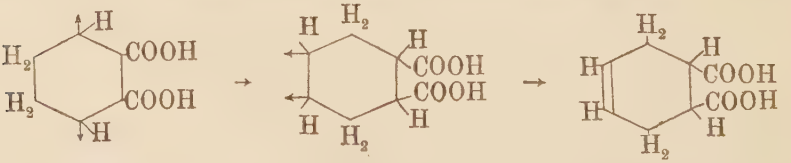
Die Isophtalsäure lässt sich, wie Villiger angibt[1]), nur sehr schwierig reduzieren. In der Naphtoësäurereihe werden die Dihydrosäuren der α- und β-Säure in der Wärme zwar sehr langsam, aber vollständig zu Tetrahydrosäuren reduziert [2]).

Bei der Δ 2,6-Dihydrophtalsäure dürfte es auf den ersten Anblick scheinen, als ob dieselbe den Reduktionsbedingungen genüge. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch einen neuen Hinderungsgrund. Die eintretenden Wasserstoffionen lagern sich zwar wahrscheinlich zunächst an die Kohlenstoffatome an, da aber die dadurch an den Nachbarkohlenstoffatomen freiwerdenden Valenzen zu weit von einander entfernt sind, um sich gegenseitig zu binden, und p-Bindungen auf diese Weise nie entstehen[3]), so müssen zur Wiederherstellung eines



Δ 2,6-Dihydrophtalsäure — Zwischenstadium — Δ 2,6-Dihydrophtalsäure

Gleichgewichtszustandes die beiden addierten Ionen sich unter Bildung von (H_2) wieder abspalten; d. h. mit anderen Worten: Δ 2,6-Dihydrophtalsäure ist nicht reduzierbar. „Da jedoch alle diese Verhältnisse nur durchschnittlicher Natur sind, wird auch Δ 2,6 in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller reduziert, wobei alle möglichen Tetrahydrosäuren entstehen. Es scheint auch, dass die isoliert in der Parastellung auftretenden Valenzen durch die sie trennenden Methylengruppen hindurchwandern können, bis sie sich in der Orthostellung treffen und eine doppelte Bindung erzeugen. So erklärt sich die Bildung der Δ 4-Tetrahydrophtalsäure beim Erwärmen der Δ 2,6-Di-

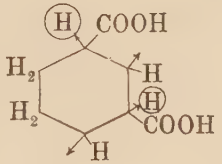


Δ 2,6-Dihydrophtalsäure — Δ 4-Tetrahydrophtalsäure

[1]) Ann. d. Chem. **276**, 258.
[2]) Ann. d. Chem. **266**, 184 und 198.
[3]) Ann. d. Chem. **269**, 172.

hydrosäure mit Natriumamalgam, bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure."

„Wenn man von diesen Prinzipien ausgehend die Reduktion der Phtalsäure und Terephtalsäure betrachtet, so hat die Fixierung zweier Wasserstoffatome an den α-Kohlenstoffatomen gar nichts Auffallendes und kann mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang gebracht werden, vorausgesetzt, dass man, wie es den Thatsachen entspricht, annimmt: die sprengbaren Valenzen des Benzols sind stets im stande doppelte Bindungen zu erzeugen, wenn sie an benachbarten Kohlenstoffatomen in freiem oder disponiblem Zustande vorkommen.



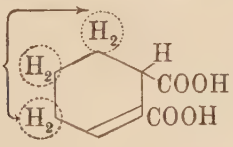
Isophtalsäure

Ebenso wird dadurch klar, dass die Isophtalsäure viel schwieriger reduzierbar sein muss, weil nach Fixierung zweier Wasserstoffatome an den α-Kohlenstoffatomen zwei freie Kohlenstoffvalenzen restieren, welche sich nicht miteinander vereinigen können, was zur Folge hat, dass die Wasserstoffatome wieder abgestossen werden"[1]).

Die Tetrahydrosäuren sind nur äusserst schwierig direkt weiter reduzierbar, während ihre Bromanlagerungsprodukte leicht reduziert werden können.

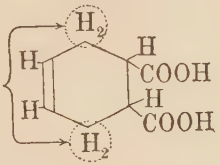
In der Phtalsäurereihe ist allein die Δ 1-Tetrahydrophtalsäure reduzierbar, freilich auch sehr schwierig, während die Δ 2- und Δ 4-Tetrahydrosäuren auf keine Art reduziert werden können, wie eine einfache Betrachtung ihrer Formeln lehrt.

Positive Gruppen



Δ 2-Tetrahydrophtalsäure

Positive Gruppen



Δ 4-Tetrahydrophtalsäure

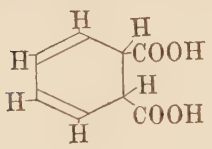
Zur Δ 2,6-Dihydrophtalsäure muss bemerkt werden, dass Baeyer neuerdings, infolge der von Proust ausgeführten Spaltung dieser

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 173 und 195.

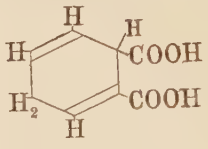
Säure[1]), zu einer anderen Ansicht gekommen ist, die dahin geht, dass Δ 2,6- auch Δ 3,6-Dihydrosäure sein könne[2]).

Diese letztere zu fassen sei ihm allerdings seiner Zeit nicht gelungen, wie er auch in der zweiten Phtalsäurearbeit angegeben hat[3]):

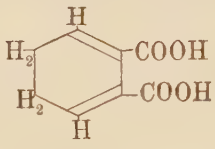
„In der Phtalsäurereihe konnte das Auftreten des intermediären Reduktionsproduktes nicht beobachtet werden, da beim Kochen des primären Reduktionsproduktes mit Wasser sogleich das stabile Umlagerungsprodukt entstand. Man kann daraus schliessen, dass die intermediäre Δ 2,5-Dihydrophtalsäure (= Δ 3,6) entweder nicht existiert



Δ 3,5
primär



Δ 2,5
labil



Δ 2,6
stabil

oder doch sehr labil ist, was mit den bisher auf diesen Gebieten gemachten Erfahrungen übereinstimmt."

Er knüpft daran folgende für die Beurteilung der Phtalsäurearbeiten sehr bemerkenswerte Worte:

„Alles in allem bin ich daher jetzt, wo ich diese Dinge aus einer gewissen Entfernung betrachte, nicht mehr so abgeneigt, der Säure von Astié die Formel Δ 3,6 zuzuschreiben, wodurch ihre optische Aktivität nach der van't Hoffschen Regel erklärlich wäre. Ich bemerke dabei übrigens, dass ich meine Ortsbestimmungen in der Phtalsäurereihe überhaupt nicht für so zuverlässig halte, wie in der Gruppe der Terephtalsäuren, weil ich in ersterer nicht im stande gewesen bin, alle der Theorie nach möglichen Glieder darzustellen. So lange das nicht der Fall ist, wird der Arbeiter auf diesem schwierigen Gebiete stets von Zweifeln geplagt, und ich übertreibe nicht, wenn ich sage, dass ich während der Terephtalsäurearbeit meine Ansicht über die Konstitution der einzelnen Säuren fast täglich gewechselt habe, bis alle möglichen Formen wirklich dargestellt waren. — Wird es nun bei der Phtalsäure ebenso gehen?"[4]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3185.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3496.
[3]) Ann. d. Chem. **269**, 149.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3497.

Der Wert dieser eben entwickelten Theorien der Hydrierung mit Natriumamalgam liegt in der allgemeinen Anwendbarkeit. Mutatis mutandis gelten die gleichen Gesetzmässigkeiten für offene Ketten. So wird Acrylsäure leicht reduziert zu Propiolsäure:

$$\begin{array}{l} COOH—CH=CH_2 \\ \downarrow \\ COOH—CH_2—CH_3 \end{array}$$

Ebenso Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) zu Phenylpropiolsäure:

$$\begin{array}{l} COOH—CH=CH—C_6H_5 \\ \downarrow \\ COOH—CH_2—CH_2—C_6H_5 \end{array}$$

Dagegen ist die mit dem positiven Rest behaftete Methylacrylsäure (= α-Krotonsäure) nur schwierig reduzierbar zu Buttersäure[1]):

$$\begin{array}{l} COOH—CH=CH—CH_3 \\ \downarrow \\ COOH—CH_2—CH_2—CH_3 \end{array}$$

Die Anwesenheit zweier Carboxyle im Molekül mit entsprechenden Doppelbindungen in der α-β-Stellung begünstigt die Aufnahme von Wasserstoff. Deshalb werden Maleïn- und Fumarsäure leicht zu Bernsteinsäure reduziert:

$$\begin{array}{l} COOH—CH=CH—COOH \\ \downarrow \\ COOH—CH_2—CH_2—COOH \end{array}$$

Ich verweise hier ebenfalls auf die schon besprochenen Gesetzmässigkeiten bei der Reduktion der Muconsäure.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass eine direkte Hydrierung nicht immer opportun ist, da eine Reduktion der Bromide oft viel schneller zum Ziele führt; deshalb hat dieselbe bei den Phtalsäurearbeiten auch so ausgedehnte Anwendung erfahren. Wichtig ist bei der Addition von Brom der von Herb konstatierte[2]) Satz: „dass ein Paar doppelter Bindungen nur dann im stande ist, vier Bromatome zu addieren, wenn dieselben nicht miteinander verbunden sind. Die Hydrosäuren von der Konstitution Δ1,3, Δ1,5 geben nur Dibromide, Δ1,4 und

---

[1]) Wie übrigens schon seit längerer Zeit bekannt ist. Vergl. Ann. d. Chem. **139**, 66.

[2]) Ann. d. Chem. **258**, 2.

Δ2,5 geben dagegen Tetrabromide, während die Muconsäure vier Bromatome addiert“ [1]). Desgleichen Δ3,5-Dihydrophtalsäure [2]).

Ermittelung der Konstitution.

Wurden bisher nur Hydrierungen, ihre Wirkung auf das Benzolmolekül und die Erklärung der sich hieraus ableitenden Gesetzmässigkeiten, sowie die Praxis der Hydrierung besprochen, so werden im folgenden die Methoden der Konstitutionsbestimmung behandelt, die, weil von allgemeiner Anwendbarkeit, besonders interessant sind.

Oxydation.

Nach den bei den ungesättigten Fettsäuren gemachten Erfahrungen greift die Oxydation zunächst immer die Doppelbindung an und bewirkt entweder hier eine Spaltung derart, dass zwei Körper von geringerem Kohlenstoffgehalte entstehen bezw. bei Ringgebilden eine offene Kette, oder es erfolgt — und zwar bei gelinder Oxydation — keine Abspaltung. Am besten eignet sich für die zu besprechende Oxydation eine 4%ige Lösung von Kaliumpermanganat, welche eine schnelle und sichere Unterscheidung aller ungesättigten Säuren von den gesättigten ermöglicht.

Nach Baeyers Vorgang, welcher mit diesem Reagens die verschiedenartigsten aromatischen wie aliphatischen Körper in den verschiedensten Richtungen untersucht hat, ist diese Methode bald zu allgemeiner Anwendbarkeit gelangt[3]).

„Trägt man eine Permanganatlösung tropfenweise in eine verdünnte Sodalösung ein, die mit einer ungesättigten Säure versetzt ist, so beobachtet man einen momentanen Uebergang der Farbe in Kaffeebraun. Diese klare Lösung gelatiniert darauf nach längerer oder kürzerer Zeit unter Abscheidung eines Manganhydroxydes. — Die geringsten Spuren von überschüssigem Permanganat lassen sich dann mit dem Spektroskop auf das deutlichste unterscheiden.“

Eine Prüfung mit diesem Reagens ergibt nun folgendes:

Benzolsäuren werden in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen.

Partiell hydrierte Säuren werden in der Kälte momentan oxydiert.

---

[1]) Ann. d. Chem. **256**, 26.

[2]) Ann. d. Chem. **269**, 191.

[3]) Eingehend ist dieselbe besprochen Ann. d. Chem. **245**, 146.

Total hydrierte Säuren werden in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen.

Diese Methode ist aber auch für offene Formen anwendbar, wie folgende vergleichende Tabelle darthun wird.

Offene Formen.

Momentan oxydiert werden Ameisensäure, die ungesättigten Säuren, z. B. Fumarsäure, Citra-, Ita- und Mesaconsäure, Bromacrylsäure, Propiolsäure, Naphtylacrylsäure, Zimmtsäure. — Oelsäure wird etwas langsamer oxydiert.

Nicht momentan oxydiert werden die gesättigten Säuren der Fettreihe — ausgenommen Ameisensäure —, z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure etc. Merkwürdigerweise wird dagegen der Malonsäureäther momentan oxydiert und verhält sich auch in dieser Beziehung wie der Acetessigäther.

Ringförmig geschlossene Formen.

Momentan oxydiert werden die ungesättigten Wasserstoffadditionsprodukte der Benzolcarbonsäuren, z. B. Di- und Tetrasäuren der Phtalsäuren und die Dibromide der Dihydrophtalsäuren.

Nicht momentan oxydiert werden Benzol- und Naphtalincarbonsäuren. Die mit Wasserstoff gesättigten Benzolcarbonsäuren, z. B. Hexahydrophtal- und Terephtalsäure, die Dibromide nnd Hydrobromide der Tetrahydroterephtalsäuren etc.

Was die ungesättigten Benzolcarbonsäuren betrifft, so interessiert hier besonders der Umstand, dass durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat einmal — meistens unter fast vollständiger Verbrennung zu Oxalsäure und Kohlensäure — eine Sprengung des Ringes erfolgt und ein anderes Mal nicht.

Der erste Fall tritt ein:

1. bei der Δ 1-Tetrahydrophtalsäure, welche zu Adipinsäure[1]),
2. bei der Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure, welche zu Bernsteinsäure[2]),

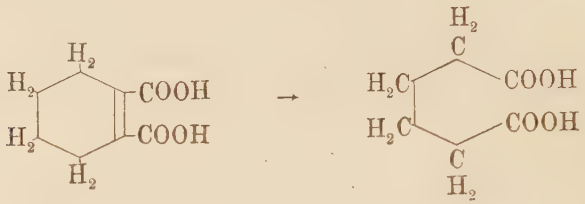
---

[1]) Ann. d. Chem. **258**, 164; **269**, 173.

[2]) Ann. d. Chem. **258**, 164; **269**, 174.

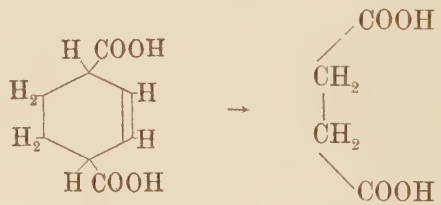
3. bei der Δ 1-Dihydro-α-Naphtoësäure, welche zur Orthocarbonsäure der Hydrozimmtsäure oxydiert wird[1]).

Δ 1-Tetrahydrophtalsäure, als die alleinige Tetrahydroverbindung der drei Benzolcarbonsäuren, welche vier Methylengruppen zusammenhängend enthält, geht folglich bei der Oxydation unter Ringsprengung in Adipinsäure über.



Δ 1-Tetrahydrophtalsäure Adipinsäure

Daneben entsteht jedoch Oxalsäure etc. Hierbei kommt es nicht so sehr auf die Kette von vier zusammenhängenden gesättigten Kohlenstoffatomen an, als vielmehr darauf, dass vier CH_2⇄-Gruppen aneinander gebunden sind. Die der Δ 1-Tetrahydrophtalsäure entsprechende Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure, welche zwei CH_2⇄-Gruppen zusammenhängend enthält, liefert Bernsteinsäure.



Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure Bernsteinsäure.

Bemerkenswert ist, dass Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure ganz zu Oxalsäure oxydiert wird, dagegen Glutarsäure, die man erwarten sollte, nicht liefert[2]).

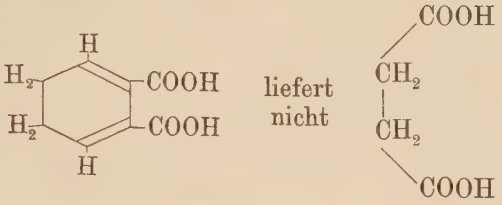
Demnach gestattet die Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht immer mit vollkommener Sicherheit einen Schluss auf die Konstitution des vorliegenden Körpers, wenn sie auch für die meisten Fälle als ausreichend betrachtet werden kann[3]).

Δ 2,6-Dihydrophtalsäure, welche nach Analogie der Fettsäuren

---

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 174.
[2]) Ann. d. Chem. **258**, 201.
[3]) Ann. d. Chem. **258**, 164.

Bernsteinsäure liefern sollte, wird im Gegensatz zu Δ 1-Tetrahydrophtalsäure vollständig verbrannt.



Δ 2,6-Dihydrophtalsäure Bernsteinsäure

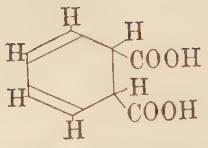
Lange Zeit blieb dies eigenartige Verhalten ein Rätsel, bis die Anwendung milderer Oxydationsmittel eine Erklärung ermöglichte. Wendet man z. B. zur Oxydation Braunstein und verdünnte Schwefelsäure an, so werden nur die addierten Wasserstoffatome eliminiert und der Ring bleibt erhalten.

Der Grund dieser leichten Oxydierbarkeit bei den in α-Stellung addierten Wasserstoffatomen liegt darin, dass letztere durch die Nachbarschaft des Carboxyls sehr beweglich werden[1]).

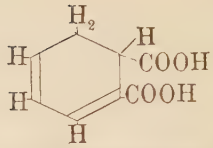
Im übrigen erklärt Baeyer diese Erscheinung durch die Annahme, es würden die Wasserstoffatome der sonst so beständigen $\leftarrow CH_2\text{-}CH_2\rightarrow$-Gruppen infolge der Ringnatur der Hydrophtalsäuren sehr labil sein und infolgedessen so leicht von milden Oxydationsmitteln angegriffen werden, ohne Angriff der Doppelbindungen[2]). Ganz ähnlich wie Braunstein und Schwefelsäure wirkt in einem bestimmten Falle der Sauerstoff der Luft, der, wie Herb beobachtete, den Δ 2,5-Dihydroterephtalsäuredimethyläther zu Terephtalsäuredimethyläther oxydiert[3]). Ferner Ferricyankaliumlösung, welche Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure glatt zu Terephtalsäure[4]) oxydiert, sodann konzentrierte Schwefelsäure, Addition von Brom, nebst Abspaltung von Bromwasserstoff, sowie Oxydation durch Kupfer- oder Silbersalze. Δ 3,5-Dihydrophtalsäure liefert z. B. mit Kupferacetat Benzoësäure, wobei das Kupfersalz als Kupferoxydul ausgeschieden wird[5]).

Im zweiten Falle, dem der Erhaltung des Ringes, werden Δ 3,5-, Δ 2,4-, Δ 2,6-Dihydrophtalsäure zu Benzoësäure und Kohlensäure oxydiert, Δ 1,4 zu Phtalsäure[6]).

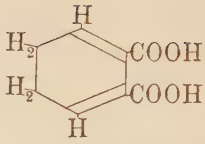
[1]) Ann. d. Chem. **269**, 152.
[2]) Ann. d. Chem. **269**, 175.
[3]) Ann. d. Chem. **258**, 171.
[4]) Ann. d. Chem. **258**, 49.
[5]) Ann. d. Chem. **269**, 151.
[6]) Ann. d. Chem. **269**, 179.



Δ 3,5-Dihydrophtalsäure

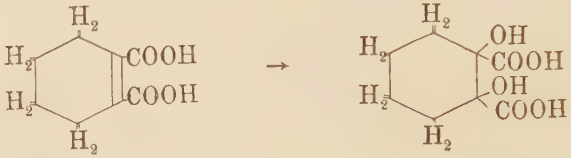


Δ 2,4-Dihydrophtalsäure



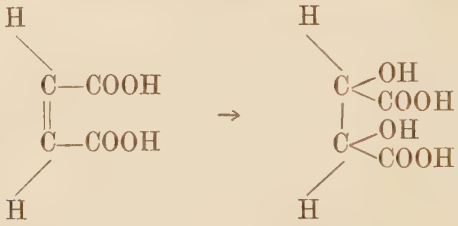
Δ 2,6-Dihydrophtalsäure

Es ergeben sich ferner zwei Oxydationsmöglichkeiten. Einmal kann die Doppelbindung zwei Hydroxyle unter Bildung einer Oxysäure



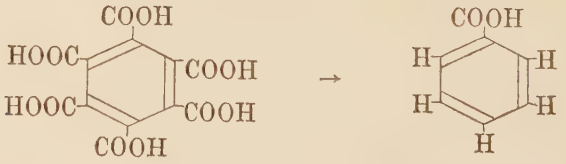
Δ 1-Tetrahydrophtalsäure Tartrophtalsäure

aufnehmen, wie z. B. Δ 1-Tetrahydrophtalsäure, welche dadurch in Dioxyhexahydrophtalsäure, gleich Tartrophtalsäure, übergeht, analog der



Maleïnsäure Weinsäure

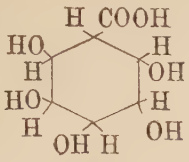
Bildung von Weinsäure aus Maleïnsäure. Zweitens wird unter Wasserabspaltung der Benzolkern regeneriert. Zu letzteren Fällen gehört



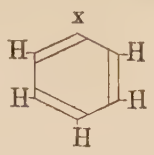
Mellithsäure Benzoësäure

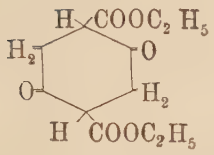
z. B. der Abbau der Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, die Ueberführung der Chinasäure in Benzolderivate, oder des Succinylobernsteinsäureesters in Dioxyterephtalsäureester[1]).

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 176.

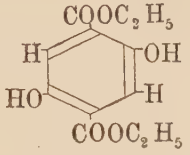


Chinasäure





Succinylobernsteinsäurediäthylester



Dioxyterephtalsäurediäthylester

Was diese Regeneration des Benzolkernes jedoch so interessant macht, ist, dass die Abspaltung von Wasserstoff, welcher an den carboxyltragenden Kohlenstoffatomen oder an den zu letzteren in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatomen haftet, bei vorsichtiger Oxydation gleichzeitig eine Abspaltung von Kohlensäure zur Folge hat, während diejenigen Säuren, welche die Wasserstoffatome an den in Orthostellung zum Carboxyl stehenden Kohlenstoffatomen enthalten, diese Erscheinung nicht zeigen. Baeyer knüpft daran interessante Spekulationen, deren Besprechung im Kapitel über die Konstitution des Benzols erfolgen soll.

Umlagerung der Doppelbindung.

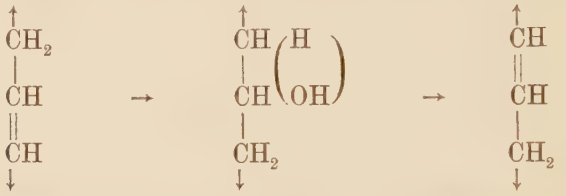
Ein weiteres sehr wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung der Konstitution ist die bereits früher[1]) erwähnte Wanderung oder Umlagerung der Doppelbindung unter dem Einfluss des Alkali. Da diese Erscheinung ganz bestimmte Regelmässigkeit zeigt und besonders durch die eingehenden Studien von Fittig[2]) während einer langen Reihe von Jahren und der von Baeyer ein allgemeines Interesse erlangt haben, sollen dieselben in folgendem besprochen werden.

Ungesättigte Säuren zeigen nämlich in einigen bestimmten Fällen das Bestreben, beim Behandeln mit Alkali ihre Doppelbindung umzulagern und zwar meist in der Richtung gegen das Carboxyl. Die Figuration, welche die Doppelbindung in nächstmöglicher Lage zu letzterem, also in der α-β-Stellung, enthält, scheint also die stabilere

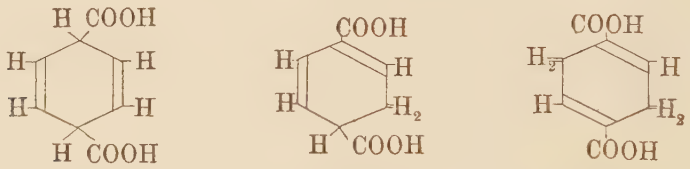
[1]) Im Abschnitt über Reduktion.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2658.

zu sein. Hierin liegt nun ein wichtiger Schlüssel zur Konstitutionsbestimmung. Im Kapitel über Hydrierung ist des weiteren dargethan worden, dass eine Doppelbindung in der β-γ-Stellung der Weiterreduktion energischen Widerstand entgegensetzt und erst beim Kochen mit Natriumamalgam reduktionsfähig wird, weil die gebildete Natronlauge, wenn sie nicht durch Säure neutralisiert wird, eine Umlagerung in die α-β-Stellung bewirkt. Was den Mechanismus dieser Umlagerung betrifft, so wird wohl ganz allgemein angenommen, dass sich unter dem Einfluss des Alkalis Wasser anlagert, welches sodann in veränderter Richtung wieder abgespalten wird[1]).



So lagert sich z. B. die labile Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure in die stabilere Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure um, und diese wiederum leicht in die stabile Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure.



Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure | Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure | Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure

Die Labilität dieser Säure ist sogar so gross, dass die eine Doppelbindung schon beim Kochen mit Wasser verschoben wird.

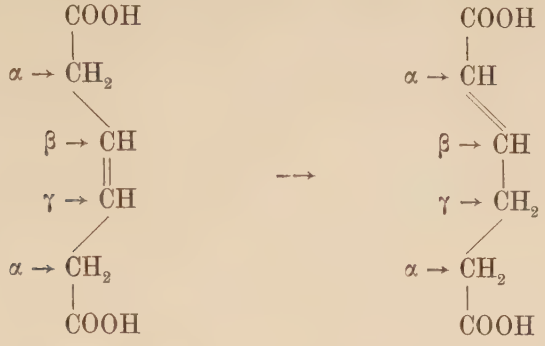
Das erste Umlagerungsprodukt wird leicht zu Δ 2-Tetrahydrosäure reduziert, woraus sich die Konstitution der letzteren ergibt[2]). — Der Reduktion der Δ 1,4-Dihydrosäure stehen im Kapitel über Hydrierung erwähnte Gründe entgegen. Ganz analoge Vorgänge finden sich in der Fettreihe bei der von Rupe studierten Hydromuconsäure, welche die Doppelbindung in der β-γ-Stellung enthält, aber leicht[3]) in die α-β-Hydromuconsäure umgewandelt werden kann.

---

[1]) Ann. d. Chem. **251**, 275.

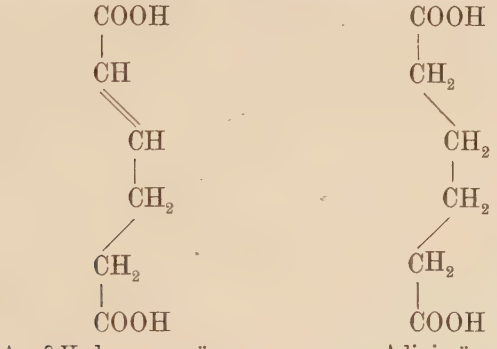
[2]) Vergl. das Kapitel über die Ueberführung von Di- in Tetrasäuren.

[3]) Durch Kochen mit Natronlauge.



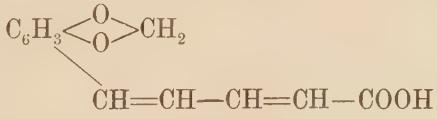
Δ β-γ-Hädromuconsäure → Δ α-β-Hydromuconsäure.

Letztere kann — allerdings ziemlich schwierig — zu Adipinsäure durch Anlagerung von Wasserstoff reduziert werden.



Δ α-β-Hydromuconsäure → Adipinsäure.

Diese bei der Muconsäure und den Phtalsäuren gemachten Erfahrungen trugen nicht unwesentlich dazu bei, die von Fittig und seinen Schülern angehäuften Thatsachen zu erklären[1]), z. B. die bereits 1874 von Fittig untersuchte Piperinsäure



Piperinsäure.

Ein Verfahren, α-β- und β-γ-Säuren schnell und sicher nebeneinander zu erkennen und voneinander zu trennen, gibt Fittig an[2]).

„Die Unbeständigkeit der doppelten Bildung in der β-γ-Stellung rührt von der Anziehung her, welche die Carboxylgruppe auf sie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2667.

[2]) Ebenda.

ausübt. Stehen zwei Carboxylgruppen symmetrisch zu derselben, so heben sich die Anziehungen bis zu einem gewissen Grade gegenseitig auf, wie daraus hervorgeht, dass die Δ β-γ-Krotonsäure bisher nicht aufgefunden werden konnte, während die symmetrisch zur doppelten Bindung konstituierte Säuren, die labile Hydromuconsäure und die Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure eine ziemlich grosse Beständigkeit zeigen[1]).

$$COOH—CH_2—CH=CH_2$$

Δ β-γ-Krotonsäure.

$$COOH—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH$$

Δ β-γ-Hydromuconsäure.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_2 & & & & & & CH_2 \\ & & | & & & & & & | \\ COOH & — & CH & — & CH & = & CH & — & CH & — & COOH \end{array}$$

Δ β-γ- oder Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Annahme, dass symmetrische Formen beständiger sind als unbeständige, erklärt auch die relative Beständigkeit der primären Reduktionsprodukte der Phtalsäure.

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & \alpha & & \beta & & \gamma & & \gamma & & \beta & & \alpha & & \\ COOH & — & CH & — & CH & = & CH & — & CH & = & CH & — & CH & — & COOH \end{array}$$

Δ 3,5-Dihydrophtalsäure.

Wahrscheinlich wird diese Beständigkeit übrigens noch durch eine gegenseitige Anziehung der doppelten Bindungen vergrössert“[2]).

Es mögen nun die Säuren angeführt werden, welche eine Wanderung der Doppelbindung zeigen[3]).

Δ 2,5-Dihydroterephtalsäuren lagern sich mit Wasser in Δ 1,5-Säure um[4]).

Δ 1,5-Dihydroterephtalsäuren lagern sich mit Natronlauge in Δ 1,4-Säure um[5]).

Δ 2-Tetrahydroterephtalsäuren lagern sich mit Natronlauge in Δ 1-Säure um[6]).

Δ 3,5-Dihydrophtalsäuren lagern sich mit Wasser in Δ 2,6-Säure um[7]).

---

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 149.

[2]) Vergl. auch Faworsky, Journal für praktische Chemie N. F. **44**, 208, 212, und frühere Abhandlungen.

[3]) Bei der Behandlung mit Alkalien.

[4]) Ann. d. Chem. **251**, 269.

[5]) Ebenda.

[6]) Ann. d. Chem. **251**, 281.

[7]) Ann. d. Chem. **269**, 148.

Δ 2,6-Dihydrophtalsäure wird unvollständig umgelagert durch sehr konzentriertes Alkali in Δ 2,4-Säure.

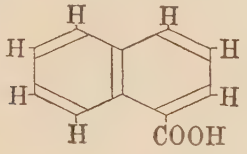
Δ 2,4-Dihydrophtalsäure wird umgelagert durch Natronlauge, zum Teil in Δ 2,6-Säure[1]);

Δ 1-Tetrahydrophtalsäure durch Natronlauge in Δ 2-Säure[2]);

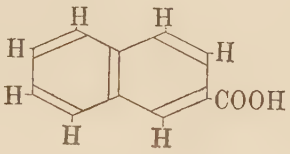
Δ 3-Tetrahydrophtalsäure durch Natronlauge in Δ 2-Säure und Δ 4-Säure[3]);

Δ β-γ-Hydromuconsäure durch Natronlauge in Δ α-β-Säure[4]).

Ganz analoge Verhältnisse finden sich auch bei den Naphtoësäuren, so dass ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der erörterten Spekulationen geliefert ist. Da man nämlich die Naphtoësäuren auffassen kann als Benzoësäure, in welcher ein Benzolring an die Stelle einer Doppelbindung getreten ist, muss man die Tetrahydronaphtoësäuren als gesättigte Säuren, analog den Hexahydrophtalsäuren, auffassen und die Dihydronaphtoësäuren in Parallele mit den Tetrahydrophtalsäuren stellen[5]).

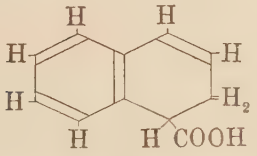


α-Naphtoësäure

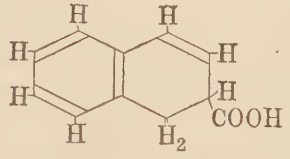


β-Naphtoësäure

Die der stabilen Δ4-Tetrahydrophtalsäure entsprechenden Naphtoësäuren würden Δ 3-α-Säure und Δ 3-β-Säure sein.



Δ 3-Dihydro-α-Naphtoësäure



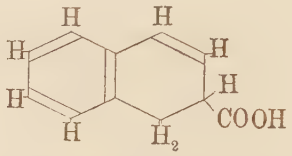
Δ 3-Dihydro-β-Naphtoësäure

In beiden Fällen findet nur unvollständige Umlagerung beim Kochen mit Natronlauge statt, weil nach Baeyer „der Benzolkern

---

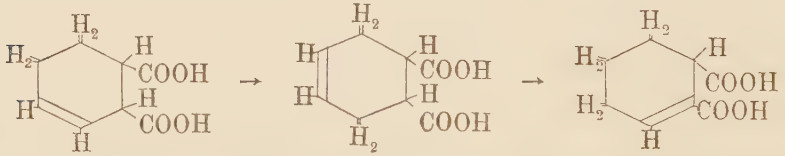
[1]) Vergl. auch Kap. über Hydrierung und Ann. d. Chem. **269**, 158.
[2]) Ann. d. Chem. **258**, 165.
[3]) Ann. d. Chem. **258**, 167.
[4]) Ann. d. Chem. **251**, 269.
[5]) Ann. d. Chem. **266**, 171.

eine ebenso anziehende Wirkung auf die doppelte Bindung ausübt, wie die Carboxylgruppe. Die dem Carboxyl gegenüber labile doppelte Bindung ist daher dem Benzolkern gegenüber stabil, wie ein Blick auf die Formel sofort zeigt“ [1]).



Δ 3-Dihydro-β-Naphtoësäure

Allein diese Umlagerungen der Doppelbindungen erfolgen nicht ausnahmslos in der Richtung zu den Carboxylen. Es sind auch Fälle bekannt, wo das Umgekehrte stattfindet. Als Typus für diese Umlagerung möge die in obiger Tabelle angeführte Δ^3-Tetrahydrophtalsäure dienen, welche aus dem Anhydrid der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure entsteht [2]). Kocht man erstere Säure mit Natronlauge, so wird einerseits die fumaroide Δ^4-Tetrahydrosäure zurückgebildet, andererseits entsteht Δ^2-Säure. Die labile in der Δ^3-Stellung befindliche doppelte Bindung wandert daher nach zwei entgegengesetzten Richtungen, einmal zum Carboxyl hin und einmal davon weg, wie folgende Formeln zeigen:

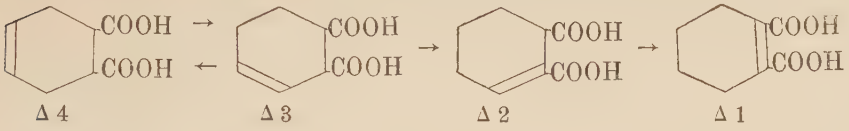


Δ 3-Tetrahydrophtalsäure Δ 4-Tetrahydrophtalsäure Δ 2-Tetrahydrophtalsäure

Die Erklärung ist auch hier wieder die gleiche wie früher, d. h. die Doppelbindung sucht stets die stabilste Stellung auf. Die Δ^3-Stellung ist sehr labil, Δ^4-Stellung dagegen infolge ihrer symmetrischen Stellung zu den Carboxylen und Δ^2 infolge der Nachbarschaft der Carboxyle sind stabil. „Da endlich die Δ^2-Säure beim Erhitzen in das Anhydrid der Δ^1-Säure übergeht, so kann man also successive die doppelte Bindung von der Stellung 4 nach den Stellungen 3, 2, 1 verschieben.“

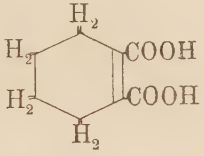
---

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 193.
[2]) Ann. d. Chem. **258**, 167 und 212.

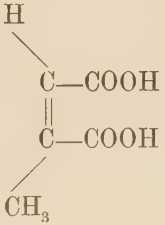


Eine weitere sehr interessante Wanderung der Doppelbindung zeigt die im Kapitel „Theorie der Hydrierung“ (S. 20) erklärte Reduktion der Δ^1 2,6-Dihydrophtalsäure[1]).

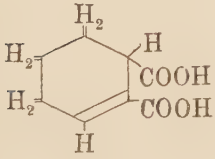
In der Fettreihe zeigen übrigens noch die alkylierten Abkömmlinge der Bernsteinsäuren ein den hydrierten Phtalsäuren vollkommen analoges Verhalten. — Behandelt man die der Δ^1 1-Tetrahydrophtalsäure entsprechende Citraconsäure in der Hitze mit Wasser, so lagert sie sich in die, der Δ^2 2-Tetrahydrophtalsäure entsprechende, Itaconsäure um. Wird nach Delisles Vorschrift[2]) die Citraconsäure mit konzentrierter Natronlauge erwärmt, so geht sie zum Teil in Mesaconsäure über, welche andererseits unter denselben Bedingungen teilweise Citraconsäure zurückbildet.



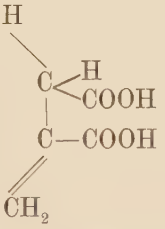
Δ 1-Tetrahydrophtalsäure



Citraconsäure



Δ 2-Tetrahydrophtalsäure



Itaconsäure

„Es liegt hier also ein Fall des Pendelns einer doppelten Bindung zwischen zwei stabilen Stellungen vor“, ähnlich wie dies auf S. 33 (dieses Kapitels) von den Δ^1 2,4- und Δ^1 2,6-Dihydrophtalsäuren berichtet wurde.

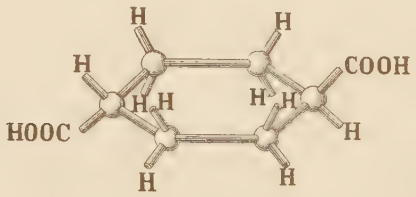
[1]) Ann. d. Chem. **258**, 167.
[2]) Ber. d. deutsch. med. Ges. **24**, 3620.

Stereochemische Theorie.

Zu den interessantesten und besten Ergebnissen der Phtalsäurestudien gehört die Baeyersche Entdeckung, dass die durch van't Hoff und Le Bel für die Fumar- und Maleïnsäure entwickelte Isomerie auch für Ringgebilde gilt.

Legt man nämlich den folgenden Betrachtungen das Kékulésche Kohlenstoffatommodell zu Grunde und verbindet sechs Kohlenstoffatome ringförmig miteinander so, dass jedes Kohlenstoffatom mit je einer Valenz an das folgende gebunden ist, dann sind von den 24 Valenzen der sechs Kohlenstoffatome zwölf gebunden und zwölf, d. h. je zwei an jedem Kohlenstoffatom, frei.

Ein Blick auf das Modell lehrt, dass diese beiden Valenzen in einer Ebene liegen müssen — vorausgesetzt, dass die 6 Kohlenstoffatome in einer einzigen Ebene liegend gedacht werden, welche senkrecht zur Ebene des Ringes steht. Werden nun diese freien zwei Valenzen eines Kohlenstoffatomes im partiell oder ganz gesättigten Benzolring mit verschiedenen Atomen oder Radikalen besetzt, z. B. mit Wasserstoff und Carboxyl, so folgt hieraus noch nicht ohne weiteres eine geometrische Isomerie, da der Ring das gleiche Bild bietet, wenn das Carboxyl unten oder oben steht. Wird jedoch ein zweiter Substituent eingeführt, z. B. wiederum Carboxyl von einem zweiten Kohlenstoffatom gebunden, so resultiert diejenige Erscheinung, die Baeyer mit dem Namen Cis-trans-Isomerie bezeichnet hat.



Ein Blick auf das Modell lehrt, dass es nun nicht mehr gleichgiltig ist, ob die beiden Carboxyle auf einer oder verschiedenen Seiten der Ringebenen liegen. Es ergeben sich zwei in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedene Körper.

Sind also zwei Kohlenstoffatome des Ringes mit je zwei verschiedenen Gruppen verbunden, so sind dieselben gewissermassen asymmetrisch und zwei stereoisomere Typen möglich, je nach-

dem die entsprechenden Gruppen auf derselben oder auf verschiedenen Seiten der Ringebene liegen. Diese Art von Asymmetrie hat Baeyer deshalb

„Relative Asymmetrie“

genannt[1]).

Genau so, wie beim Sechsring, sind übrigens die asymmetrischen Kohlenstoffatome bei der Maleïn- und Fumarsäure, deren Doppelbindung als einfachstes Ringgebilde aufgefasst werden kann. Andererseits kann man das Ringsystem vergleichen mit einer Doppelbindung, in die Kohlenstoffatome eingefügt sind.

Es erscheint demnach die Isomerie der Ringgebilde gleichbedeutend mit der der Maleïn- und Fumarsäure. Deshalb sah sich Baeyer veranlasst, in seiner Nomenklatur derjenigen Form, welche — analog der Maleïnsäure — die Substituenten auf der gleichen Seite der Ringebene enthält, die Bezeichnung „Maleïnoïde“ oder „Cisform“ und die der Fumarsäure entsprechende Form Fumaroïde oder Cistrans-, resp. einfacher Transform zu geben.

Zur Abkürzung der Bezeichnung bei relativer Asymmetrie schlug er vor[2]), die Praefixe „Cis“ für die maleïnoïde und „Cistrans“ resp. „Trans“ für die fumaroïde Form zu setzen, um die Lage des Addenden zur Ringebene anzudeuten. Für komplizierte Verbindungen kann man in dem Sinne weiter vereinfachen, dass man für die Cisform den Spiritus lenis, für die Transgebilde den Spiritus asper schreibt, also z. B.:

oder

Mehr wie zwei Isomeriefälle können bei relativ asymmetrischen Kohlenstoffatomen nicht auftreten, wie eine einfache Ueberlegung oder ein Blick auf das Ringmodell lehrt[3]).

Die oben erörterten theoretischen Spekulationen sind durch das Experiment bestätigt worden. Es möge nur angeführt sein, dass die fumaroïde Form der Hexahydroterephtalsäure von der maleïnoïden Form dieser Säure sehr verschieden ist. Erstere ist in Wasser schwer löslich, sublimiert beim Erhitzen und kristallisirt in kurzen Prismen; letztere ist in Wasser leicht löslich, schmilzt schon bei 160° und krystal-

---

[1]) Ann. d. Chem. **145**, 130.
[2]) Ann. d. Chem. **145**, 137.
[3]) Ann. d. Chem. **245**, 132.

lisiert aus Wasser in grossen Kristallen[1]). Eine Form lässt sich leicht in die andere überführen, d. h. wenn man die leichter lösliche Form mit Salzsäure auf 100° erhitzt, geht sie in die schwerer lösliche fumaroïde Form über. Diese muss daher stabiler sein[2]). Baeyer sucht diesen Vorgang folgendermassen zu erklären:

„Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. — Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff vor sich geht. Infolgedessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuchs ab. Hierdurch erklärt sich der Uebergang der fumaroïden Hexahydroterephtalsäure in die maleïnoïde, sowie der umgekehrte Vorgang auf das einfachste“[3]).

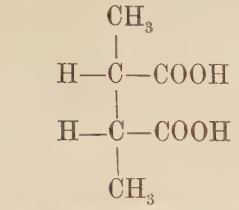
Annahme ist hierbei zunächst, dass die labilere Form die maleïnoïde, die stabilere Form die fumaroïde Modifikation sei. Ein direkter Beweis für diese geometrische Konfiguration konnte zwar bei der Terephtalsäurereihe nicht erbracht werden, glücklicherweise aber bei der Phtalsäurereihe, in welcher leicht eine Anhydridbildung bei der maleïnoïden und in zwei Fällen auch bei der fumaroïden Form erfolgt[4]).

Der Beweis für die geometrische Konfiguration wird folgendermassen erbracht. Die leicht lösliche Form der Hexahydrophtalsäure, welche in chemischer und physikalischer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der entsprechenden Modifikation der Terephtalsäure zeigt, bildet leicht ein Anhydrid. Im Gegensatz hierzu bildet die fumaroïde Form nur schwierig ein Anhydrid. Folglich müssen im ersten Falle die Carboxyle in korrespondierender Stellung, d. h. in der maleïnoïden und im letzteren Falle in der fumaroïden Form sich befinden[5]).

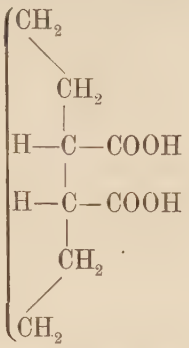
Eine weitere Stütze erfährt diese Schlussfolgerung in der Analogie, welche diese Säuren mit gewissen Säuren der Fettreihe zeigen.

---

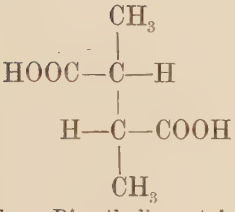
[1]) Ann. d. Chem. **245**, 133.
[2]) Ann. d. Chem. **245**, 134.
[3]) Ann. d. Chem. **245**, 138.
[4]) Siehe Kapitel über Anhydridbildung.
[5]) Ann. d. Chem. **258**, 178.



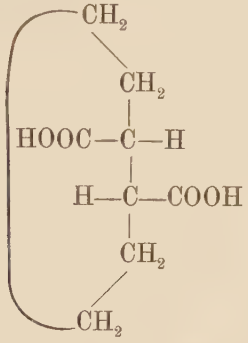
Cis-Dimethylbernsteinsäure



Cis-Hexahydrophtalsäure



Trans-Dimethylbernsteinsäure



Trans-Hexahydrophtalsäure

Zu berücksichtigen ist freilich bei diesem Vergleich, dass bei der Hexahydrophtalsäure die Steifigkeit des Hexamethylenringes in Rechnung gezogen werden muss, welche es den asymmetrischen Kohlenstoffatomen nicht gestattet, sich frei um ihre Axe zu drehen, wie dies bei der offenen Dimethylbernsteinsäure möglich ist.

Allgemein kann man sagen, dass die drei Benzolcarbonsäuren des Benzols sich in ihren Hexahydroderivaten analog verhalten, wie die entsprechenden aliphatischen Säuren, welche die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome zwischen den Carboxylen enthalten.

Die eben geschilderte Isomerie können natürlich nur gesättigte Säuren oder solche Di- und Tetrasäuren zeigen, bei denen die Doppelbindung nicht direkt mit einem der beiden α-Kohlenstoffatome verbunden ist, denn sowie ein solches doppelt gebunden ist, muss die mit dem Carboxyl verbundene Valenz in der Ebene des Ringes liegen. Dadurch aber wird die Erscheinung der geometrischen Isomerie unmöglich[1]).

[1]) Ann. d. Chem. **258**, 154.

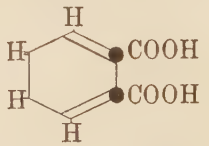
Das Studium der Stereoisomerie bei den drei Phtalsäuren liess es weiter auch wünschenswert erscheinen, die Enantiomorphie dieser Säuren zu untersuchen, da bei den aliphatischen Säuren diese Erscheinung oft sehr wesentlich für die genaue Kenntnis des betreffenden Körpers geworden ist. A. v. Baeyer erzielte leider in dieser Richtung keine positiven Resultate und glaubte deshalb die Enantiomorphie ringförmiger Körper solange ausser Acht lassen zu dürfen, bis das Experiment Belege für diese Art von Isomerie erbringen würde. Dies ist neuerdings geschehen, wie weiter unten bei der Spaltung der Δ 2,6-Säure erörtert werden soll.

Es wird nicht uninteressant sein, Baeyers Ansichten über diesen Punkt kurz zu besprechen. Dieselben dürften im wesentlichen in folgenden Sätzen ausgesprochen sein[1]):

„Bekanntlich bilden sich bei Umwandlungen optisch inaktiver Substanzen stets wieder inaktive, die aber in einigen Fällen in zwei entgegengesetzt drehende Komponenten zerlegt werden können. Nach van't Hoff beruht diese Erscheinung auf dem gleichzeitigen Auftreten einer gleichen Anzahl von Molekülen, welche Spiegelbilder voneinander sind. — Die Theorie fordert nun zwar in allen Fällen die Möglichkeit der Zerlegung, wo ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, oder wo beim Vorhandensein mehrerer die Wirkung des einen durch ein anderes aufgehoben wird; indessen ist man bisher bekanntlich nur in wenigen Fällen im stande gewesen, diese theoretische Folgerung durch das Experiment zu erfüllen. Daher betrachtet man Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen auch so lange als einheitliche, bis die Spaltung gelingt."

Krystallographische Untersuchungen, die sich oft als vortreffliches Mittel für die Erkennung enantiomorpher Erscheinungen erwiesen haben, konnten bisher auch keine Belege für das Vorhandensein derselben liefern.

Der erste Fall dieser Art wurde von Proust konstatiert. Es ist die schon mehrfach erwähnte Spaltung der Δ 2,6-Dihydrophtalsäure[2]), welche nach Baeyer kein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben soll.



Δ 2,6-Dihydrophtalsäure

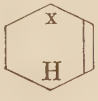
[1]) Ann. d. Chem. **258**, 151.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3185.

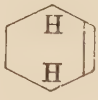
Proust hatte die Säure genau nach Astiés Vorschrift [1]) hergestellt und dann mittels der Strychninmethode gespalten. Das aus dem Strychninsalz dargestellte Natronsalz zeigte im Polarisationsrohr eine deutlich wahrnehmbare Rechtsdrehung von $1^0 45'$. Das aus der Mutterlauge dargestellte Salz zeigte eine Linksdrehung von $1^0 30'$.

Um sich schnell zu vergewissern, ob man es mit Enantiomorphismus bei einer vorliegenden Substanz zu thun hat, empfiehlt Baeyer folgendes von Dr. Muthmann [2]) vorgeschlagene sehr instruktive Mittel: „Man schneide aus Papier Sechsecke, beschreibe dieselben entsprechend den Formeln der Körper, die man untersuchen will, auf der Vorder- und Rückseite. Dreht man sodann diese einmal um ihre horizontale oder vertikale Achse, so erhält man verschiedene Formen.

x = COOH



Nr. 1.



Nr. 1a.

Auf diese Weise kommt man theoretisch zu dem Ergebnis, dass von den Hydrosäuren der Terephtalsäure drei in enantiomorphen Formen existieren können, Δ 1,5-, Δ 1- und Δ 2-Säuren.

x = COOH

Δ 1,5-Dihydro-terephtalsäure

Δ 1-Tetrahydro-terephtalsäure

Δ 2-Tetrahydro-terephtalsäure

Man müsste diese Formeln also entsprechend der inaktiven Traubensäure schreiben

$\Gamma + \Delta$ 1,5- + Γ — Δ 1,5- = Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure,
$\Gamma + \Delta$ 1- + Γ — Δ 1- = Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure,
Γ Cistrans + Δ 2- + Γ Cistrans = Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure.

Baeyer schliesst diese Erwägungen mit den Worten:

„Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die geometrischen Formen, zu denen man gelangt, nur zu Spiegelbildern führen können, aber nicht zu Isomerien, welche wie die fumaroïde und maleïnoïde die

[1]) Ann. d. Chem. **258**, 188.
[2]) Ann. d. Chem. **258**, 152.

Konfiguration des Moleküls vollständig ändern. Diese Spiegelbilder können aus den angeführten Gründen so lange ausser Acht bleiben, als sie nicht bekannt sind“ [1]).

Anhydridbildung.

Bereits mehrfach ist von der Anhydridbildung gesprochen, d. h. der Fähigkeit einzelner Phtalsäuren, Anhydride zu bilden[2]). Dieselbe konnte bisher nur bei den Derivaten der Phtalsäure und Isophtalsäure beobachtet werden, nicht hingegen bei der Terephtalsäurereihe. Der Grund wird nach den bisherigen Theorien darin gesucht, dass die Paraatome zu weit voneinander entfernt sind. Infolgedessen entstehe entweder eine Anhydridbildung ihrer Carboxyle überhaupt nicht oder, wenn vielleicht eine Anhydridbrücke gebildet werde, geschehe es unter einer derartigen Spannung, dass sofort wieder eine Zerreissung erfolgt[3]).

Anders dagegen bei der Phtalsäurereihe. Die in Orthostellung zu einander befindlichen Carboxyle bilden in der korrespondierenden Form leicht ein Anhydrid. Korrespondierend ist nach Wislicenus die Stellung genannt, in der die Carboxyle auf der gleichen Seite des Ringes sich befinden. Danach nehmen sich die nach den Kékuléschen Atommodellen konstruierten Hexamethylenringe der beiden isomeren Phtalsäuren folgendermassen, von der Seite betrachtet, aus:

Fig. 1.

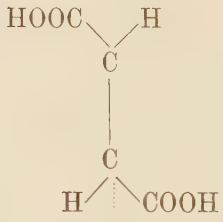


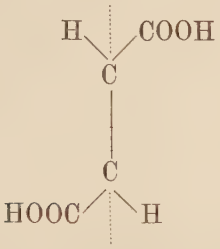
Fig. 2.

d. h. Fig. 1 entspräche der maleïnoïden oder Cisform und Fig. 2 der fumaroïden oder Transform. Erstere gibt leicht ein Anhydrid. Doch auch die Transform ist in einigen Fällen in der Lage, ein Anhydrid

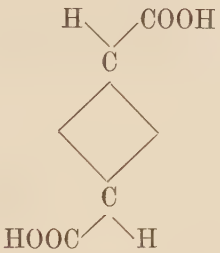
---

[1]) Ann. d. Chem. **258**, 154.
[2]) Vergl. Kapitel über Isomerie, Oxydation, Doppelbildung.
[3]) Ann. d. Chem. **245**, 133.

zu bilden. Im ersten Moment könnte das Erstaunen erwecken, da es der Theorie zu widersprechen scheint und auch bei der Fumarsäure nicht beobachtet ist. Ein Blick auf das Modell hebt indes auch diese Bedenken.



Fumaroïde Hexahydrophtalsäure



Fumarsäure

Betrachtet man nämlich die Verhältnisse räumlich, so konstatiert man bei der Fumarsäure, dass die Valenzen, welche die Carboxyle binden, einen Winkel von 180 ° miteinander bilden, dass dagegen dieser Winkel bei der fumaroïden Hexahydrophtalsäure nur 109° ausmacht[1]).

Immerhin muss in den fumaroïden Anhydriden, von denen bis jetzt die der Δ 4-Tetrahydro- und der Hexahydrophtalsäure bekannt sind, eine ziemliche Spannung herrschen, was durch das Experiment bestätigt wird. Schon beim Erhitzen erfolgt eine Umlagerung in das maleïnoïde Anhydrid.

„Von den elf bis jetzt bekannten Hydrophtalsäuren sind zehn in die Anhydride übergeführt worden. Bei der Trans-Δ 3,5-Dihydrosäure wurde nur das Anhydrid der Cisform erhalten, wobei dahingestellt bleiben muss, ob das Transanhydrid entweder gar nicht existiert oder sehr leicht in das Cisanhydrid übergeht. Die Anhydride sind alle sehr schön krystallisierende Körper, welche beim Kochen mit Wasser mehr oder weniger leicht die betreffende Säure regenerieren. Die Darstellung derselben erfolgt entweder mit Chloracetyl oder mit Essigsäureanhydrid, wobei zu beachten ist, dass einige Säuren die Behandlung mit Chloracetyl nicht vertragen, z. B. die Δ3,5-Dihydrosäure. Es ist ferner zu bemerken, dass diejenigen Säuren, welche schwer ein Anhydrid liefern, z. B. Δ2,6-Dihydrosäure, zuerst unverändert von Chloracetyl gelöst und nur durch längeres Kochen vollständig in das Anhydrid verwandelt werden.“ [2])

[1]) Näheres siehe Ann. d. Chem. **258**, 179 und E. Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 702.

[2]) Wogegen z. B. die Δ 4-Tetrahydrophtalsäure beim Stehen in der Kälte schon ein Anhydrid bildet.

Kochen mit Essigsäureanhydrid ist in vielen Fällen ein vortreffliches Mittel, um die Trans- in die Cisform überzuführen. Bei der Δ2,4-Dihydrosäure wird dadurch auch die Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ2- in die Δ1-Stellung bewirkt[1]).

In Bezug auf die Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt ist zu bemerken, dass die Cisanhydride in allen Fällen niedriger schmelzen als die Transanhydride:

	Trans.	Cis.
Hexahydrosäure . . .	140°	32°
Δ4-Tetrahydrosäure .	140°	58°.

Im übrigen ist keine einfache Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Konstitution zu konstatieren, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

		Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids
Trans Hexahydro	=	221°	140°
Trans Δ 4-Tetrahydro	=	218°	140°
Trans Δ 3,5-Dihydro	=	210°	—
Δ 1,4-Dihydro	=	158°	134—135°
Δ 2,4-Dihydro	=	179—180°	103°
Cis Δ 3,5-Dihydro	=	173—175°	99—100°
Δ 2,6-Dihydro	=	215°	81—82°
Δ 2-Tetrahydro	=	215°	78—79°
Δ 1-Tetrahydro	=	120°	74°
Cis Δ 4-Tetrahydro	=	174°	58—59°
Cis Hexahydro	=	192°	32°

Die Schmelzpunkte der Säuren konnten übrigens nicht mit Genauigkeit bestimmt werden[2]).

In Bezug auf die Hexahydroisophtalsäure ist zu bemerken, dass die beiden geometrischen Isomeren bei der Behandlung mit Acetylchlorid das gleiche bei 187 bis 189° schmelzende Anhydrid liefern, das also im Gegensatz zu den Anhydriden der Phtalsäure höher schmilzt als die entsprechende Säure, deren Cisform bei 161 bis 163°, deren Transform bei 118 bis 120° schmilzt. — Diese Eigentümlichkeit zeigt sonst nur noch das Kampfersäureanhydrid, welches bei 221° schmilzt, während die Säure den Schmelzpunkt 187° aufweist[3]).

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 158.
[2]) Ann. d. Chem. **269**, 161—162.
[3]) Ann. d. Chem. **226**, 1.

Mit Wasser regeneriert das Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure die maleïnoïde Form zurück[1]).

Ueberführung der Disäuren in Tetrasäuren.

Die bisher bereits an verschiedenen Stellen, besonders in dem Abschnitt über die Hydrierung behandelte Reduktion der Dihydrosäuren zu Tetrahydrosäuren muss hier nochmals erwähnt werden, weil der Uebergang als solcher für die Bestimmung der Konstitution der einzelnen Säuren wesentlich ist. So ergibt sich z. B. die Konstitution

Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure → Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure

der *Δ* 2-Tetrahydroterephtalsäure durch ihre Entstehung aus *Δ* 1,3-Dihydroterephtalsäure[2]), da, wie früher erörtert worden, eine andere Tetrahydrosäure aus *Δ* 1,3-Dihydrosäure nicht entstehen kann[3]). Ferner ergibt sich die Konstitution der *Δ* 1-Tetrahydroterephtalsäure

Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure → Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure

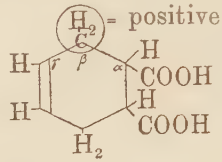
infolge ihrer Entstehung aus *Δ* 1,4-Dihydroterephtalsäure, da zunächst nur eine Doppelbindung bei der Hydrierung in Aktion tritt[4]).

In der Phtalsäurereihe liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Δ 2,4-Dihydrophtalsäure → Δ 4-Tetrahydrophtalsäure

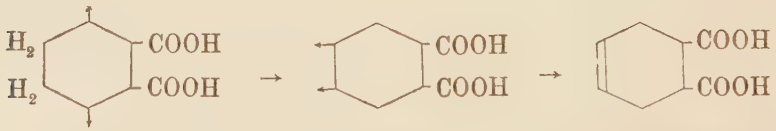
[1]) Ann. d. Chem. **276**, 256 u. 264.
[2]) Vergl. die Erläuterungen in den Kapiteln Hydrierung und Doppelbindungen.
[3]) Ann. d. Chem. **251**, 278.
[4]) Ann. d. Chem. **251**, 28.

Da, wie früher erwähnt, die Hydrierung in der α-β-Stellung erfolgt, so muss die aus Δ 2,4-Disäure entstehende Tetrasäure die Formel Δ 4 haben. Die Reduktion der Δ 4-Doppelbindung wird hier verhindert durch das Vorhandensein der positiven Methylengruppe zwischen den α- und γ-Kohlenstoffatomen [1]).



Δ 4-Tetrahydrophtalsäure

Schwieriger musste die Erklärung der Δ 2,6-Säure sein, welche bei der Reduktion neben wenig Δ 2-Tetrasäure Δ 4-Tetrahydrosäure liefert. Aber auch hier gibt die Theorie der Hydrierung eine Lösung, indem man sich die Doppelbindungen Δ 2- und Δ 6- in der Weise gesprengt denkt, dass die in Parastellung isoliert auftretenden Valenzen durch die sie trennenden Methylengruppen hindurch wandern, bis sie sich in der Orthostellung treffen [2]) [3]).



Reduktion der Δ 2,6-Dihydrophtalsäure zu Δ 4-Tetrahydrophtalsäure

Konstitution des Benzols [4]).

Wie erwähnt, sollte durch die Phtalsäureuntersuchungen auf experimentellem Wege die Konstitution des Benzols ermittelt werden. Wenn dieser Zweck auch, wie Baeyer feststellt, nicht erreicht ist, so haben die Ergebnisse doch — auch vom historischen Gesichtspunkte — ein grosses Interesse gewonnen und wohl in alle Lehrbücher der „organischen Chemie" ihren Eingang gefunden. Im Zusammenhange sind sie entwickelt in der Festrede zu der 1890 in Berlin veranstalteten Kékuléfeier [5]), sowie in der letzten Abhandlung

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 157.

[2]) Ann. d. Chem. **269**, 173.

[3]) Durch die Spaltung der Δ 2,6-Säure werden die Verhältnisse freilich auch hier wohl anders gedeutet werden müssen.

[4]) Vergl. diese Sammlung II. p. 1.

[5]) Abgehalten zur Erinnerung an das 25jährige Bestehen der Kékuléschen Benzoltheorie. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1272.

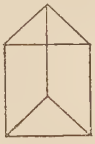
Baeyers über die Phtalsäuren[1]). Ohne einen Rückblick auf diese Ergebnisse würde diesem Teile des Aufsatzes der Abschluss fehlen.

Die Aufstellung der Benzolformel war im Jahre 1865 durch A. Kékulé erfolgt. Bald reihten sich andere Vorstellungen an.

Kékulé

Claus u. Körner

Baeyer u. Armstrong



Ladenburg

Claus und Körner schlugen eine Diagonalformel vor; Baeyer und Armstrong eine zentrische Formel; Ladenburg eine prismatische.

Letztere ist wohl ziemlich allgemein aufgegeben worden, da sie trotz ihrer Eleganz den Thatsachen zu wenig entspricht[2]).

Die drei ersteren jedoch sind heute noch allgemein gebräuchlich, und es ist Sache des einzelnen, welcher Auffassung er sich anschliessen will. Der Unterschied zwischen der Formel von Claus und der von Baeyer liegt hauptsächlich darin, dass Claus eine Bindung der p-ständigen Kohlenstoffatome annimmt, die ebenso innig, wie die der Orthoatome ist, während Baeyer mit den nach dem Zentrum des Benzolmoleküls gerichteten Valenzen einen potentiellen Zustand ausdrücken will. Danach werden Doppel- und Parabindungen als aktuelle Bindungen und die zentrischen Valenzen als potentielle Bindungen aufgefasst[3]).

Baeyer hat, wie es in der Natur der Sache lag, im Laufe der Untersuchungen über die Konstitution des Benzols je nachdem ihm die Summe der gemachten Erfahrungen mehr für die eine oder die andere Ansicht zu sprechen schien, seine Ansicht mehrfach gewechselt[4]).

Bei der Kékuléfeier vertrat Baeyer noch die Ansicht, dass Parabindungen, wie sie die Claussche Hypothese annimmt, im Benzol nicht existierten, da derartige Parabindungen bei den Reduktionsprodukten der Benzolcarbonsäuren bis dahin nicht konstatiert worden waren. Baeyer stützt sich dabei auf folgende Versuche.

---

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 176.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1797; **23**, 1276 und Ann. d. Chem. **245**, 107; **258**, 176.

[3]) Siehe auch Bamberger Ann. d. Chem. **257**, Fussnote 49.

[4]) So sagt er selbst Ann. d. Chem. **269**, 176.

Bei der Reduktion der Terephtalsäure entsteht bei vorsichtiger Operation eine Dihydrosäure, welche der Clausschen Formel entspräche, wenn man annimmt, dass nach Sprengung einer Parabindung die beiden übrig bleibenden Parabindungen sich in doppelte Bindungen

Terephtalsäure — Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure

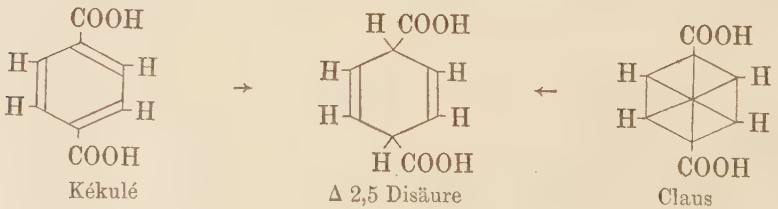
umlagern, wie dies Claus als eine Folgerung seiner Theorie aufstellte, da nach der Sprengung einer zentralen Bindung nur noch doppelte Bindungen nachgewiesen werden können. Nach Kékulés Formel wäre a priori als erste Dihydrosäure die Δ 2,4 zu erwarten gewesen.

Terephtalsäure — Δ 2,4-Dihydroterephtalsäure

Die bei der Muconsäure von Rupe gemachten Erfahrungen, sowie die Reduktion der Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure zu Δ 2-Tetrahydroterephtalsäure erbringen aber einen ebenso guten Beweis für

Terephtalsäure — Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure

Kékulés Formel, indem die zwei α-β-ständigen Doppelbindungen sich bei der Reduktion zu einer β-γ-Doppelbindung vereinigen. Es ent-



Kékulé — Δ 2,5 Disäure — Claus

steht also nach der Kékuléschen Hypothese die gleiche Dihydroverbindung, wie nach der von Claus.

Demnach wäre also die Addition von Wasserstoff in der p-Stellung noch kein Beweis für das Vorhandensein von Parabindungen im Benzolringe.

Eine weitere Bestätigung für dieses Ergebnis würde in der Thatsache gefunden werden, dass diejenigen Hexamethylenderivate, in denen man eine p-Bindung annehmen muss — wie z. B. im Kampfer [1]) — grundverschieden sind von den Reduktionsprodukten des Benzols.

Das Studium der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure lässt wenigstens nicht auf die Existenz von Parabindungen schliessen.

Baeyer kam deshalb zu dem Schluss:

„Im Benzol stehen nur benachbarte Kohlenstoffatome in Verbindung, dem Zusammentreten nicht benachbarter widerstrebt die Steifigkeit des Ringes“ [2]).

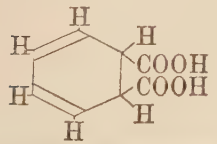
Weiter unten zu besprechende Thatsachen liessen ihn später zu der Ansicht kommen, „dass Parabindungen nur so lange existieren, als der Benzolkern intakt bleibt“. Da er aber durch den Verlauf der Phtalsäurestudien fand, „dass die Reduktion der Benzolcarbonsäuren nicht geeignet sei, daraus Schlüsse auf die Konstitution des Benzols zu ziehen“, stellte er den Satz auf:

„Aus dem Verlauf der Reduktion eines Benzolderivates kann man keinen Schluss auf die Konstitution des Benzols ziehen.“

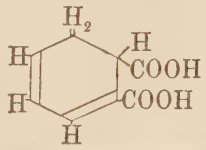
Die genaue Ortsbestimmung des eintretenden Wasserstoffatoms entscheidet also noch nicht, ob im Benzol nur Ortho- oder auch Parabindungen vorhanden sind, da diese Vorgänge nach den drei genannten Formeln sich erklären lassen [3]).

„Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkernes aus einem Hydroderivat Aufschluss über die Natur des Benzols geben.“

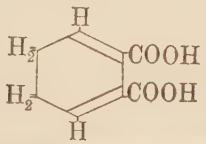
Bei schwacher Oxydation nämlich — z. B. mit Kupfersalz — liefern drei Dihydrosäuren Benzoësäure und Kohlensäure.



Δ 3,5-Dihydrophtalsäure



Δ 2,4-Dihydrophtalsäure



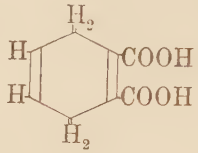
Δ 2,6-Dihydrophtalsäure

[1]) Vergl. Bredt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 und **27**, 2092.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1281.

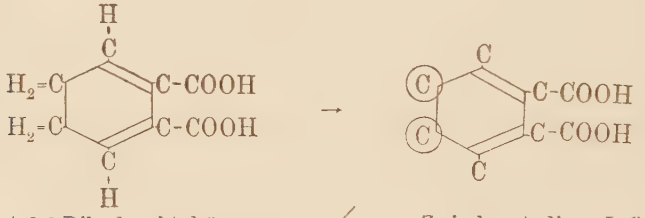
[3]) Näheres siehe Ann. d. Chem. **276**, 178.

Einzig Δ 1,4-Dihydrophtalsäure gibt Phtalsäure.

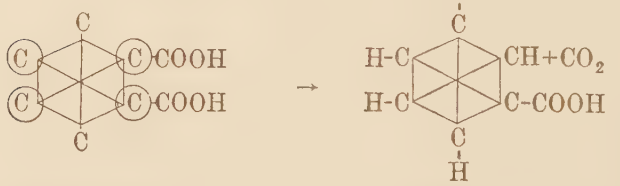


Δ 1,4-Dihydrophtalsäure

Die Abspaltung der Kohlensäure erklärt Baeyer durch heftige Erschütterungen des α-Kohlenstoffatoms, dem Träger des Carboxyls, bei der Wegnahme des Wasserstoffs. Da bei der Δ 2,6-Dihydrosäure jedoch am α-Kohlenstoff kein Wasserstoff sich befindet, so schliesst Baeyer aus dem Umstande, dass an den p-ständigen Kohlenstoffatomen Wasserstoff abgesprengt wird, auf die gleich heftige Erschütterung an den α-Kohlenstoffatomen, d. h. dass zwischen den p-Kohlenstoffatomen ein ebenso inniger Zusammenhang bestehe, wie zwischen den Orthoatomen.



Δ 2,6-Dihydrophtalsäure — Zwischenstadium I. [1])

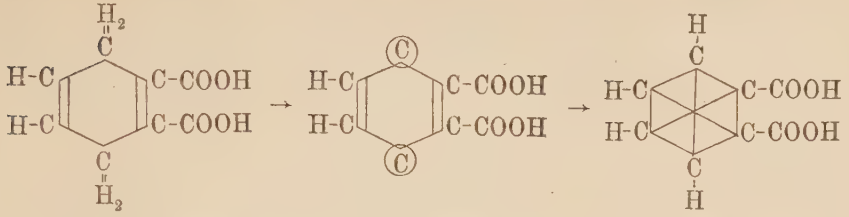


Zwischenstadium II. — Phtalsäure

Bei der Δ 1,4-Dihydrosäure, bei der die in Orthostellung zu den Carboxylen befindlichen Kohlenstoffatome durch die Wegnahme von Wasserstoff eine Erschütterung erfahren, findet merkwürdigerweise keine Kohlensäureabspaltung statt, sondern es wird Phtalsäure regeneriert.

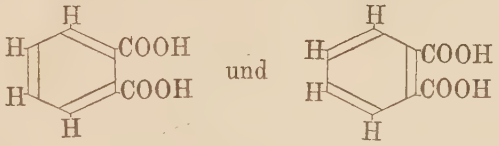
---

[1]) An der Stelle des vibrierenden Kohlenstoffatoms ist ein Kreis gezeichnet.



Δ 1,4-Dihydrophtalsäure Zwischenstadium Phtalsäure

Nach der Kékuléschen Formel lassen sich diese Vorgänge nicht erklären, da z. B. bei der Δ 2,6-Dihydrophtalsäure und der ihr entsprechenden Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure die Bildung der isomeren Orthoform der von Kékulé aufgestellten Benzolformel erwartet werden müsste.



Da letztere trotz aller Bemühungen bis jetzt nicht aufgefunden werden konnte, entschloss sich Baeyer[1]), die Kékulésche Formel endgiltig aufzugeben. Ebenso schienen ihm diese Thatsachen nach der „Zentrischen Formel" sich nicht erklären zu lassen. Dagegen führten ihn die eben besprochenen Oxydationserscheinungen zur Annahme der Clausschen Formel der Parabindungen. Zu erwähnen ist noch, dass die Regeneration einer Dihydrosäure zu Benzol viel schwieriger vor sich geht, als die Bildung einer Tetrahydro- aus einer Hexahydro- und einer Dihydro- aus einer Tetrahydrosäure, da beim Uebergang von einem Hydroderivat zu Benzol ein Sprung stattfindet[2]). „Dieser Sprung ist nach den früheren Auseinandersetzungen dem Umstande zuzuschreiben, dass die Kohlenstoffatome, welche in der Dihydrosäure nur mit den benachbarten in Verbindung stehen, im Moment der Benzolbildung auch mit den gegenüberstehenden in Beziehung treten. Hierdurch hören die doppelten Bindungen auf zu existieren, und es ändert sich demgemäss der chemische und physikalische Charakter der Substanz."

Die aus der Δ2,6-Dihydrophtalsäure entwickelten Spekulationen dürften freilich durch die im Abschnitt über Reduktion besprochene Spaltung dieser Säure[3]) wieder in Frage gestellt sein.

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 181.
[2]) Dessen Grösse sich berechnen lässt, Ann. d. Chem. **269**, 185.
[3]) Von Proust.

Ferner: wenn diese theoretischen Konsequenzen auch richtig sein sollten —, bewiesen wären sie nur für die Phtalsäure und deren Derivate, nicht aber für die grosse Menge der Benzolverbindungen, die überaus verschiedenen Charakter zeigen.

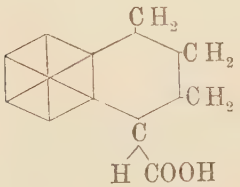
Der Anteil Rassows an diesen Arbeiten.

Reduktion der Phenylhexahydrobenzoësäure.

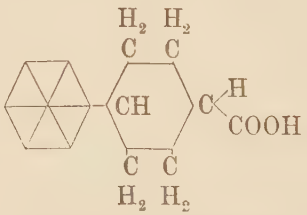
In der Besprechung der A. v. Baeyerschen Arbeiten „Ueber die Konstitution des Benzols" wurde auch die Möglichkeit geometrischer Isomerie hydrierter Benzolderivate besprochen und ausgeführt, dass eine solche Isomerie nur bei Bi- resp. Polysubstitutionsprodukten, nicht aber bei Monosubstitutionsprodukten denkbar sei. Die von Schoder uud Besemfelder auf Veranlassung Baeyers ausgeführte Untersuchung über die Tetrahydro-, α- und β-Naphtoësäure[1]) ergaben denn auch das Resultat, dass thatsächlich von keiner Stereoisomerie bei diesen Säuren die Rede sein könne. Auch Rassow, der diese Untersuchungen wiederholte, gelang es auf keine Weise, eine der Tetrahydro-α-Naphtoësäure geometrisch isomere Säure aufzufinden[2]).

Gleichsam als Anhang zu den Hydrierungsarbeiten v. Baeyers wurde nun von Rassow eine Untersuchung der Hexahydrodiphenylcarbonsäure unternommen, über deren Zweck sich Baeyer selbst in in einer Vorrede folgendermassen ausspricht:

„Um nun einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wie gross etwa der Unterschied in den physikalischen Eigenschaften sein müsste, wenn die Tetrahydronaphtoësäuren in zwei geometrisch isomeren Formen



Tetrahydronaphtoësäure



Phenylhexahydrobenzoësäure

[1]) Baeyer, Ann. d. Chem. **266**, 169, siehe p. 12 und 33 dieser Arbeit.
[2]) Rassow Ann. d. Chem. **282**, 140.

existieren, hat Herr Rassow die ähnlich konstruierte Hexahydrodiphenyl-p-Carbonsäure untersucht, welche als eine phenylierte Hexahydrobenzoësäure der Theorie nach in der Cis- und Transform auftreten muss."

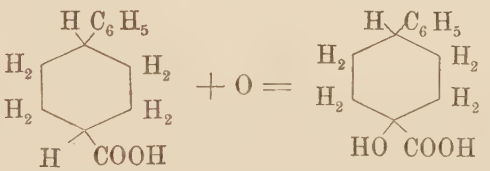
„Das von ihm gewonnene, mit der Theorie übereinstimmende Resultat macht es wahrscheinlich, dass die 6 Benzolvalenzen symmetrisch angeordnet sind" [1]).

Die p-Diphenylbenzoësäure — dargestellt aus Diphenyl, welches in das p-diphenylsulfosaure Kalium übergeführt und mit Ferocyankalium zur Gewinnung des Nitriles destilliert und sodann mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 mit 2 Vol. H_2O) [2]) verseift worden war, wurde mit reinem, grob zerstossenem Natriumamalgam (4½ %) einige Stunden gekocht und zu roher Tetrahydrosäure [3]) reduziert, diese in das Hydrobromid verwandelt [4]) und letzteres in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis keine Bromreaktion mehr eintrat.

Leichter, schneller und direkter gelingt die Darstellung der Hexahydrosäure, wenn man die p-Phenylbenzoësäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung reduziert [5]).

In beiden Fällen erhält man eine p-Phenylhexahydrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 202 °.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab zunächst eine Oxysäure, da das der Carboxylgruppe benachbarte tertiäre Wasserstoffatom das am leichtesten angreifbare ist [6]).



Durch Kochen mit Wasser entstand aus dieser Säure eine Tetrahydrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 158 °. Da dieselbe durch Kochen

[1]) Ebenda.

[2]) Ebenda 143.

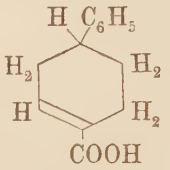
[3]) Ein halbfestes Gemenge mehrerer Tetrahydrosäuren, welche nicht näher untersucht sind, da es nur auf die Gewinnung der Hexahydrosäure ankam.

[4]) Ebenda 145.

[5]) Ebenda 147.

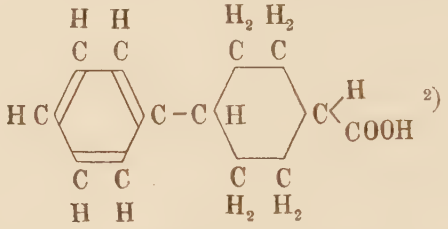
[6]) Ebenda 149.

mit Natronlauge nicht im geringsten verändert wurde, liegt jedenfalls eine Δ 1-Säure vor [1]).



Die vollständige Oxydation der p-Phenylhexahydrobenzoësäure gelang durch tagelanges Kochen der in Soda gelösten Säure mit stark überschüssiger 4%iger Chamäleonlösung und führte zu Benzoësäure.

„Das Auftreten der Benzoësäure liefert den Beweis, dass bei der Hydrierung der p-Phenylhexahydrobenzoësäure die Wasserstoffatome, wie zu erwarten, an den mit Carboxyl verbundenen Kern treten. Der nicht benzolische Kern ist leicht oxydierbar, während das Phenyl unangegriffen bleibt." Die Säure entspricht also der Formel:



Erhitzt man nun die Hexahydrosäure mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 6 Stunden auf 170° bis 180°, so erhält man eine Säure vom Schmelzpunkt 111° bis 113°, welche sich besonders durch grössere Löslichkeit von der Ausgangssubstanz unterscheidet. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab auch in diesem Falle nur Benzoësäure.

Dieselbe Säure fand sich auch in den Schmieren, welche bei der Darstellung der rohen Hexahydrosäure sich nebenher ergaben.

Erhitzt man diese Iso-p-phenylhexahydrobenzoësäure genau ebenso wie die Säure vom Schmelzpunkt 202° mit konzentrierter Salzsäure, so wird letztere zurückerhalten.

„Durch das Ergebnis der Oxydation und die Umlagerung ist die Strukturidentität der beiden Säuren erwiesen. — Welche von beiden Säuren der Cis- und welche der Transreihe angehört, liess sich nicht wohl direkt unterscheiden" [3]).

---

[1]) Ebenda.
[2]) Ebenda 150.
[3]) Ebenda 150—153.

Die Arbeiten O. Aschans.

Die Arbeiten O. Aschans „Ueber Hydrobenzoësäuren" gingen zum Teil hervor aus dem Bedürfnis, die von Baeyer bei den zweibasischen Benzolcarbonsäuren entwickelten Gesetzmässigkeiten auf einbasische zu übertragen und an diesen zu prüfen.

Diese Probe auf die Arbeiten Baeyers hat ein glänzendes Resultat geliefert und kann daher als weitere Bestätigung der bei den Terephtalsäuren festgestellten Thatsachen dienen.

Wie wir früher gesehen haben[1]), war die Benzoësäure das erste Material, an dem die Hydrierung erprobt wurde. Als erster studierte Kolbe (im Jahre 1860), nach ihm Herrmann (im Jahre 1865) an dieser Säure die Addition von Wasserstoff vermittelst Natriumamalgam. Die neben dem hauptsächlich entstehenden Benzylalkohol erhaltene, „baldrianähnlich riechende ölige Säure, von Herrmann Benzoleïnsäure genannt", wurde von Aschan als Δ2-Tetrahydrobenzoësäure erkannt. R. Otto hat wahrscheinlich ähnliche Säuren unter den Händen gehabt, als er Hippursäure und Benzoylglykolsäure mit Natriumamalgam reduzierte[2]).

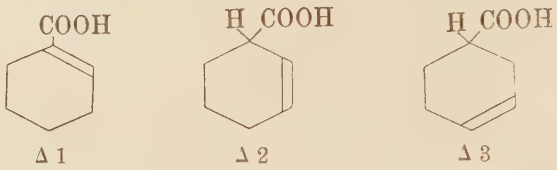
Neuerdings hat wahrscheinlich Baeyer — beim Studium der Terephtalsäure — zwei Hydrobenzoësäuren als Nebenprodukt erhalten[3]). Eine Dihydrobenzoësäure haben Einhorn und Eichengrün[4]) dargestellt, ferner Hutchinson[5]). Eine Hexahydrobenzoësäure hat endlich noch Markownikof[6]) beschrieben.

Δ 2-Tetrahydrobenzoësäure.

Die Reduktion der Benzoësäure[7]) in saurer, wie in alkalischer Lösung nimmt stets den gleichen Verlauf[8]) — es entsteht immer Δ 2-Tetrahydrobenzoësäure. Deren Struktur ergab sich aus folgenden Erwägungen: Von den drei theoretisch möglichen Tetrahydrosäuren wird

[1]) Einleitung ad Baeyer p. 5.
[2]) Ann. d. Chem. **134**, 303 und **145**, 350.
[3]) Ann. d. Chem. **245**, 151 und 166.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2870.
[5]) Inaugural-Dissertation. Würzburg 1892, p. 30.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 370 und 386.
[7]) Zuerst beschrieben Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1865, später Ann. d. Chem. **271**, 234.
[8]) Ann. d. Chem. **271**, 251.

Δ 1-Tetrahydrosäure entweder aus dem Bromid der Hexahydrobenzoësäure durch alkoholisches Kali oder aus der Δ 2-Tetrasäure mit wässerigen Alkalien [1]) dargestellt, ist aber verschieden von Aschans Säure.



Es handelt sich also darum, ob der Säure die Formel Δ2 oder Δ3 zukommt. Für die Annahme der Formel 2 sprechen folgende Thatsachen [2]):

1. Die leicht erreichbare Umlagerung durch Kochen mit starker Kali- oder Natronlauge, ganz analog den entsprechenden, von Baeyer bei β-γ-Doppelbindungen beobachteten Erscheinungen [3]). Es ist allerdings möglich, dass auch Δ 3-Säure diese Umlagerung zeigen kann.

2. Die leichte Oxydierbarkeit — sowohl der Säure in freiem Zustande wie ihres Methylesters — zu Benzoësäure, ebenfalls ganz analog den von Baeyer bei den Terephtalsäuren gemachten Erfahrungen [4]). Auch die Reduktionsfähigkeit der fraglichen Tetrahydrobenzoësäure auf ammoniakalische Metalllösungen entspricht den Vorgängen in der Terephtalsäurereihe [5]).

In der Phtalsäurereihe liegen die Verhältnisse etwas verwickelter, aber immerhin lassen sich gewisse Analogien konstatieren [6]).

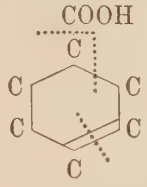
Auch die Oxydation mit Kaliumpermaganat ist die gleiche; wie Δ2,5-Dihydroterephtalsäure zu Terephtalsäure, Δ3,5-Dihydrophtalsäure zu Phtalsäure [7]), so wird Tetrahydrobenzoësäure zu Benzoësäure oxydiert [8]). Die Dihydrosäuren der Terephtal- und Phtalsäurereihe, welche die doppelte Bindung in der Δ2-Stellung enthalten, erweisen sich also als gute Vergleichsobjekte für die Δ 2-Tetrahydrobenzoësäure.

3. Der Umstand, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat weder Bernstein- noch Malonsäure erhalten werden konnte, deren Bil-

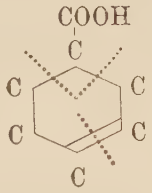
---

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 267.
[2]) Ann. d. Chem. **271**, 243.
[3]) Vergl. diesen Teil der vorliegenden Abhandlung p. 32.
[4]) Baeyer, Ann. d. Chem. **251**, 267 und **258**, 17.
[5]) Baeyer, Ann. d. Chem. **251**, 267 und **258**, 19.
[6]) Baeyer, Ann. d. Chem. **269**, 145.
[7]) Ebenda 195.
[8]) Ann. d. Chem. **271**, 245.

dung von einer Δ 3-Säure wenigstens teilweise erwartet werden sollte, wie die Betrachtung folgender Formeln zeigt



Oxydation zu Bernsteinsäure

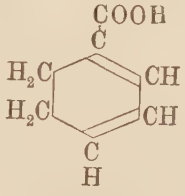


Oxydation zu Malonsäure

Ganz gesichert erscheint allerdings die Konstitution Δ 2 freilich erst dann, wenn die Δ 3-Tetrahydrobenzoësäure auch dargestellt und sich von ersterer als verschieden erwiesen hat [1]).

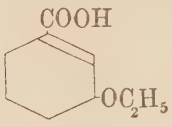
Diese Δ 2-Tetrahydrobenzoësäure ist nun insofern interessant, als sie sich identisch mit der von Hermann im Jahre 1865 dargestellten Benzolëinsäure [2]) erwies, wie eine genaue Vergleichung der von Hermann in saurer und der von Aschan in alkalischer Lösung durch Reduktion von Benzoësäure mit Natriumamalgam dargestellten Hydrosäure ergab [3]).

Bemerkenswert ist, dass bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dibromid der Δ 2-Tetrahydrosäure schon bei Zimmertemperatur die Bromatome eliminiert werden. Die entstehende, wohl charakterisierte Suäre entsprach, entgegen Aschans früherer Annahme [4]), nicht einer Dihydrosäure von der Struktur



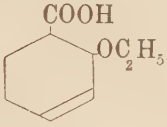
Δ 1,3

sondern einer γ-Aethoxy-Δ1-Tetrahydrobenzoësäure von der Formel:



1.

oder



2.

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 246.
[2]) Ann. d. Chem. **132**, 75.
[3]) Näheres vergl. Ann. d. Chem. **271**, 251.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2622.

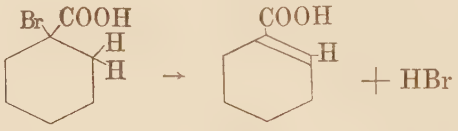
Für die erstere Formel spricht die ungemein schwierige Aufnahme von Brom; bei der weiter unten zu beschreibenden Δ 1-Säure ist unter gleichen Bedingungen das Gleiche der Fall — ferner, dass die der Formel 2 entsprechende Säure ein Dibromid bilden müsste, welches beim Kochen mit Soda sein Bromatom leicht abgeben sollte, um ein Bromlacton zu bilden. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Δ 2-Tetrahydrosäure entsteht zwar ein Gemisch von Hydrobromiden — deren Reindarstellung Aschan nicht gelang — dieselben sind jedoch wichtig für die Darstellung der Hexahydrobenzoësäure [1]).

Leider schlugen die Bemühungen Aschans, auf diese Art die Konstitution der Δ 2-Tetrasäure direkt zu bestimmen, auch fehl [2]).

Δ 1-Tetrahydrobenzoësäure.

Δ 1-Tetrahydrobenzoësäure kann, wie oben gesagt wurde, auf zwei Arten hergestellt werden. Nach ersterer — aus Bromhexahydrobenzoësäure — kann nur eine Säure von der Konstitution Δ 1 entstehen:



Diese Säure ist von der oben beschriebenen Δ 2-Säure, wie schon erwähnt wurde, durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten unterschieden [3]).

Die zweite Darstellung [4]) — aus Δ 2-Tetrasäure durch Kochen mit Alkalien — ist eine Anwendung der Baeyer-Rupeschen Regel, dass Doppelbindungen unter dem Einfluss von Alkali gegen das Carboxyl hin wandern.

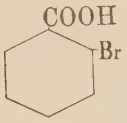
Die Säure wurde in einem flüssigen und einem festen Teil erhalten [5]).

Behandelt man Δ 1-Säure mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht

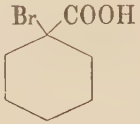
---

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 258.
[2]) Ebenda 259.
[3]) Ebenda 268 und 271.
[4]) Welche eine fast quantitative Ausbeute ermöglicht. Ebenda 268.
[5]) Ebenda 270.

eine β-bromierte Hexahydrosäure, welche der aus Hexahydrosäure durch Substitution erhaltenen α-Bromhexahydrosäure isomer ist[1]):



α-Säure



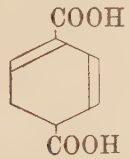
β-Säure

Erstere Säure verhält sich beim Kochen ihres Natronsalzes mit Wasser, wie die in β-Stellung bromierten Fettsäuren[2]), welche ihr Brom verlieren und ungesättigte Säuren bilden[3]).

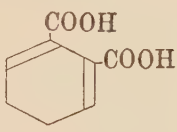
Ihre Konstitution ergibt sich aus ihrer Bildung.

Versuche, aus dem Verhalten der β-Bromhexahydrosäure gegen alkoholisches Kali Schlüsse auf die Konstitution der *Δ* 2-Tetrahydrobenzoësäure zu ziehen, waren leider erfolglos[4]).

Interessant ist noch die Aehnlichkeit, welche die aus dem leichter löslichen Dibromid (theoretisch sind zwei geometrische Isomere möglich, welche auch erhalten wurden)[5]) entstehende Säure in ihrem Verhalten mit der *Δ* 2,6-Dihydroterephtalsäure[6]) und *Δ* 2,6-Dihydrophtalsäure[7]) zeigt. Es wäre möglich, dass hier eine Dihydrosäure von ähnlicher Konstitution vorläge[8]).



Δ 2,6-Dihydroterephtalsäure



Δ 2,6-Dihydrophtalsäure

Δ 2,6-Dihydrobenzoësäure

Sonst ergaben sich leider gar keine Anhaltspunkte für Dihydrosäuren, da alle Versuche Aschans, „die verschiedenen Phasen bei der Reduktion der Benzoësäure zu verfolgen und speziell eine etwa intermediär gebildete Dihydrosäure zu isolieren, vergebens waren“[9]).

---

[1]) Ebenda 275.
[2]) Ebenda 276.
[3]) Fittig, Ann. d. Chem. **208**, 116.
[4]) Ann. d. Chem. **271**, 276.
[5]) Ebenda 277.
[6]) Ann. d. Chem. **258**, 19.
[7]) Ann. d. Chem. **269**, 197.
[8]) Ann. d. Chem. **271**, 280.
[9]) Ebenda 235.

Hexahydrobenzoësäure.

Die Hexahydrobenzoësäure wird am besten dargestellt aus dem Hydrobromid der $\Delta 2$-Tetrahydrobenzoësäure, indem das rohe Hydrobromid derselben in möglichst wenig, stark konzentrierter Sodalösung gelöst, dann diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt und in dieselbe Natriumamalgam portionenweise eingetragen wird. Während der Dauer der Reaktion muss anfangs stark gekühlt werden. Nachdem man sodann allmählich bis zur Wasserbadtemperatur übergegangen ist, erwärmt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und leitet in die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Sättigung ein. Zur Trennung von etwa zurückgebildeter Tetrahydrosäure behandelt man die entstandene Hexahydrosäure mit Kaliumpermanganat. Zur Reinigung führt man die Säure in ihr Calciumsalz oder bequemer in Ester über[1]).

Weniger vorteilhaft ist die Darstellung aus $\Delta 2$-Tetrahydrosäure vermittelst konzentrierter Jodwasserstoffsäure[2]).

Nach Baeyers Theorie, welche er bei dem Studium der Phtalsäure entwickelte[3]), durfte die Hexahydrobenzoësäure nur in einer Modifikation auftreten. Da Aschan nur eine Form erhielt und auf keine Weise eine zweite erzielen konnte, dürfte ein neuer interessanter Beleg für obige Theorie erbracht sein[4]).

Methode der Hydrierung.

Die von Baeyer mit so grossem Erfolge bei den Phtalsäuren angewandten Methoden der Hydrierung haben auch bei der vorliegenden Aschanschen Arbeit die günstigsten Erfolge gezeitigt. Ja diese Erfolge erfuhren noch eine Steigerung durch die bereits früher zitierte[5]) Verbesserung[6]) bei der Reduktion mit Natriumamalgam, welche eben darin bestand, dass Aschan einen schwachen Kohlensäurestrom fortwährend durch die in einem geräumigen Wasserbade befindliche Lösung des zu hydrierenden Körpers gehen liess. Es wird hierdurch erstens erreicht, dass durch die Kohlen-

[1]) Näheres vergl. Ann. d. Chem. **271**, 260.
[2]) Ebenda 261.
[3]) Ann. d. Chem. **258**, 166.
[4]) Ann. d. Chem. **271**, 262.
[5]) Vergl. p. 10 dieser Arbeit, Fussnote 9.
[6]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1865.

säure überschüssiges Alkali, welches auf den Verlauf der Reaktion hemmend einwirkt, gebunden, und zweitens, dass infolgedessen aller Wasserstoff fixiert wird.

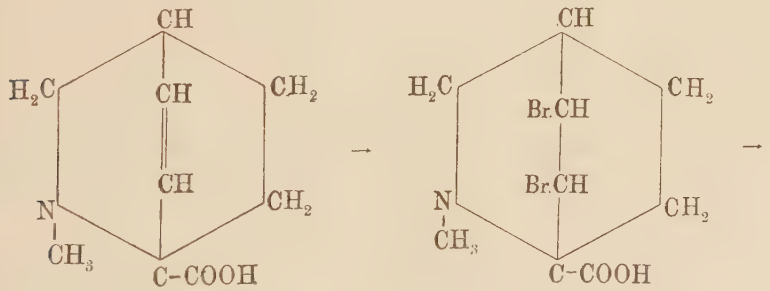
Es wurde bereits erwähnt, dass die α-bromierte Säure wichtig ist für die Darstellung der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure. Zu bemerken ist noch, dass die von Aschan angewandte Art der Bromierung eine Modifikation der Hell-Vollhard-Zelinskischen Bromierungsmethode ist, welche nach Auvers stets α-bromierte Säuren liefert[1]).

Einhorns Arbeiten auf diesem Gebiete.

Reduktion des Dihydrobenzaldehyds.

Unter dem Eindruck der im vorhergehenden Teil behandelten Baeyerschen Arbeiten entstanden die Studien A. Einhorns über hydroaromatische Verbindungen[2]). Veranlasst wurden sie speziell durch die Entstehung von Dihydrobenzaldehyd aus Anhydroëcgonindibromid beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten[3]). Diese Reaktion ist einmal deshalb hochinteressant, weil aus einer hydrierten Pyridinverbindung eine aromatische Hydroverbindung entsteht und dadurch die bisherigen Ansichten über die Festigkeitsverhältnisse des hydrierten Pyridinringes eine neue Beleuchtung erfuhren, und ferner deshalb, weil der Dihydrobenzaldehyd die Muttersubstanz zahlreicher dihydrierter aromatischer Verbindungen ist[4]).

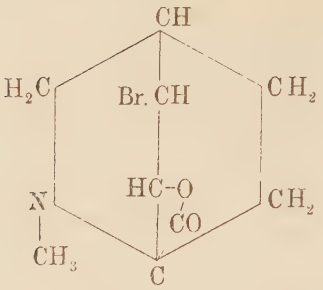
Der Verlauf der Reaktion ist nach neueren Untersuchungen Einhorns folgender:



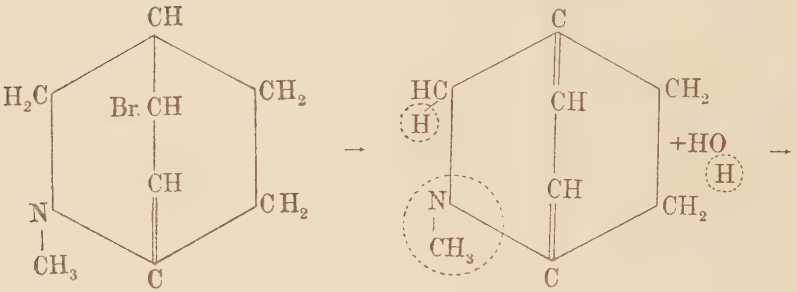
Anhydroëcgonin

B-2,3-Dibromtropidin-1-Carbonsäure (Anhydroëcgonindibromid)

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2209 und 2233.
[2]) Einhorn und Eichengrün, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2870.
[3]) Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1227; **23**, 2873.
[4]) Ebenda.

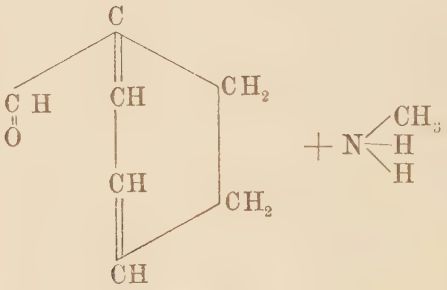


B-3-Brom-2-Oxytropidin-1-Carbonsäurelacton



B-Δ 1-3-Bromtropidin

B-Δ 1-3-Tropidin



Δ 1-3-Dihydrobenzaldehyd

Dihydrobenzaldehyd zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds [1]). Seine durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin erzielten gut charakterisierten Kondensationsprodukte sind jedoch völlig verschieden von den entsprechenden Derivaten des Benzaldehyds. Er reduziert, dies sei speziell erwähnt, Fehlingsche Lösung bei Wasserbadtemperatur, eine Reaktion, welche nach Tollens den Aldehyden der Fettreihe zukommt [2]) und beim Benzaldehyd noch nie beobachtet wurde. Auch

[1]) Ebenda 2881.

[2]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1950.

die übrigen Eigenschaften zeigen grosse Unterschiede von denen des Benzaldehyds [1]). Kurzum, es liegt ein Aldehyd der Fettreihe vor, dessen aliphatischer Charakter durch die beiden additiven Wasserstoffatome bedingt ist.

Die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds [2]) zu der entsprechenden hydrierten Säure bot ungemeine Schwierigkeiten. Man beachte auch hierin die Analogie mit den Fettaldehyden. Bei einer grossen Reihe von Oxydationsmitteln tritt teils gar keine Reaktion ein, teils werden entweder die Aldehydgruppe oder die beiden Wasserstoffatome oder beide gleichzeitig oxydiert, so dass je nach der Natur des Oxydationsmittels Dihydrobenzoësäure, Benzaldehyd oder Benzoësäure entsteht.

Gar nicht wirken ein oder verharzen den Dihydrobenzaldehyd: Luft, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, alkoholisches Silberoxyd, alkoholisches Quecksilberoxyd, konzentrierte Salpetersäure.

Zu Benzaldehyd oxydieren: verdünnte Salpetersäure, Ferricyankalium.

Zu Benzoësäure oxydiert: Kaliumpermanganat.

Zu Dihydrobenzoësäure oxydiert: feuchtes, frisch gefälltes ammoniakalisches Silberoxyd [3]).

Bernsteinsäure konnte unter den Oxydationsprodukten des Dihydrobenzaldehyds nicht nachgewiesen werden, wohl aber Oxalsäure [4]).

Die Konstitution des Dihydrobenzaldehyds ist durch seine Entstehung aus dem im Anhydroëcgonin präformierten, hydrierten aromatischen Kern als $\Delta 4{,}6$ bestimmt [5]).

Die aus dem Dihydrobenzaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende $\Delta 4{,}6 = \Delta 1{,}3$-Dihydrobenzoësäure konnte — allerdings sehr schwierig [6]) — mit Natriumamalgam in $\Delta 1$-Tetrahydrobenzoësäure übergeführt werden, welche sich chemisch und krystallographisch als identisch mit der von O. Aschan [7]) entdeckten gleichnamigen Säure erwies. Nachgewiesen wurde diese Identität an dem gut charakterisierten Amid der letzteren Säure.

„Durch die Ueberführung der aus Anhydroëcgonin gewonnenen

---

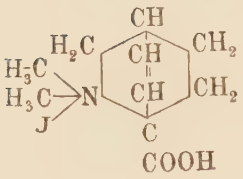
[1]) Näheres vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2881.
[2]) Ebenda 2885.
[3]) Ebenda 2886 und Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 454.
[4]) Ebenda 455.
[5]) Ebenda 452.
[6]) 1 g Säure auf 50 g Natriumamalgam. Näheres vergl. ebenda 457.
[7]) Ebenda. Vergl. auch O. Aschan, Ann. d. Chem. **271**, 273.

Dihydrobenzoësäure in das Amid der aus Benzoësäure dargestellten Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure sind die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Hydrobenzolcarbonsäuren nun in genetische Beziehung zu einander gebracht worden."

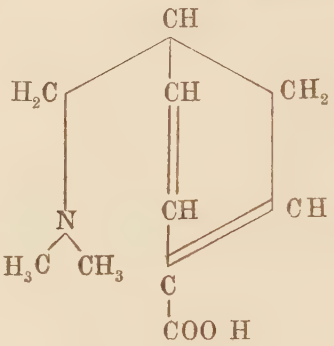
Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren an den Dihydrobenzaldehyd anzulagern, wollte in keiner Weise gelingen; auch wenn statt der Muttersubstanz Dihydrobenzaldoxim genommen wurde, entstanden nur in der Seitenkette und nicht im Kern addierte Produkte[1]).

Reduktion der p-Methylendihydrobenzoësäure.

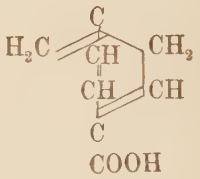
In etwas anderer Weise kann man das Anhydroëcgonin in die p-Methylendihydrobenzoësäure überführen. Lässt man nämlich Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroëcgoninäthylesters einwirken, so erhält man die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure, welche



Jodmethylat des Anhydroëcgoninäthylesters



p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure



p-Methylendihydrobenzoësäure

ihrerseits durch Alkalilauge in Dimethylamin und p-Methylendihydrobenzoësäure gespalten wird. Letztere musste als geeignetstes Ausgangsmaterial für die Darstellung hydrierter p-Toluylsäuren erscheinen[2]).

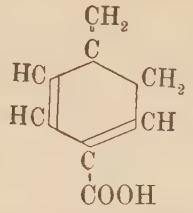
Ursprünglich hatten Einhorn und Tahara[3]) die p-Methylendihydrobenzoësäure als eine p-Methylenmonohydrobenzoësäure angesprochen und ihr die Formel

---

[1]) Einhorn und Eichengrün, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2884 und Einhorn und Koneck de Norwall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 623.

[2]) Einhorn und Willstädter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2009.

[3]) Einhorn und Tahara, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 324.



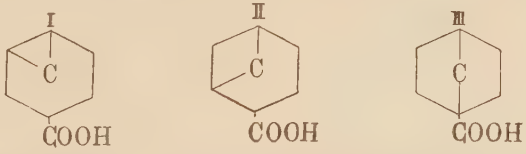
gegeben. Eingehendes Studium dieser Säure sollte jedoch zu dem überraschenden Resultate führen, „dass dieselbe gar kein freies Methylen durch eine Doppelbindung mit dem Kerne verbunden enthält, sondern dass das Methylen an zwei Kohlenstoffatome des partiell hydrierten Kernes gebunden ist“ [1]).

Die Existenz des ungesättigten Dihydrobromids und des ungesättigten Tetrahydrobromids widerspricht scheinbar der obigen Formel, in welcher man zwei Doppelbindungen annehmen muss. Dieser Widerspruch löst sich jedoch, wenn man annimmt, dass die Bindung der Methylengruppe sehr locker ist und infolgedessen sehr leicht gesprengt werden kann, wodurch die Methylengruppe als Methyl- bezw. substituierte Methylgruppe sich aufrichtet. Die Sprengung kann in zweifacher, weiter unten näher zu besprechender Weise stattfinden [2]).

Für die Bindung der Methylengruppe in der p-Methylendihydrobenzoësäure sind drei Typen denkbar. Das eine Kohlenstoffatom ist, wie der Name der Verbindung schon sagt, das p-ständige zum carboxyltragenden Kohlenstoffatom. Das zweite kann sein:

„1. Das in m-Stellung zum carboxyltragenden, in o-Stellung zu ersterem Kohlenstoffatom. — 2. Das in o-Stellung zum carboxyltragenden, in m-Stellung zu ersterem Kohlenstoffatom. — 3. Das carboxyltragende Kohlenstoffatom selbst, also in p-Stellung zu ersterem stehen.“

Die drei Typen werden, wenn man zunächst von den möglichen Isomerien durch Stellung der Doppelbindungen absieht, durch folgende Symbole dargestellt:



Im ersteren Falle enthält die Methylendihydrobenzoësäure die Verkuppelung eines partiell hydrierten Benzolringes mit einem Cyclopropan-(Trimethylen-)ringe.

[1]) Einhorn und Willstädter, Ann. d. Chem. **280**, 102.

[2]) Ebenda.

Im zweiten Falle die Kombination mit einem Cyclobutan-(Tetramethylen-)ringe oder einem Cyclobutenring.

Im dritten Falle die Kombination zweier fünfgliedriger Ringe zu einem System, dessen Peripherie einen Sechsring bildet.

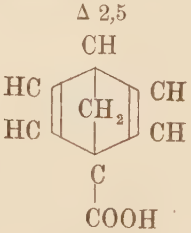
Kombinationen von Trimethylenring mit Dihydrobenzolkern waren zwar zur Zeit dieser Untersuchungen nicht bekannt, erschienen aber a priori nicht unwahrscheinlich. Da jedoch die Hydrierungsprodukte der p-Methylendihydrobenzoësäure erwiesenermassen keine hydrierten p-Toluylsäuren sind, würden sie der m-Toluylsäurereihe zugerechnet werden müssen. Von diesen sind sie jedoch, wie Experimentaluntersuchungen ergaben, ebenfalls verschieden. Mithin muss diese Kombination als unrichtig gelten [1]).

Die zweite Kombination, die eines Tetramethylenringes mit dem Dihydrobenzolkern, schien schon a priori unwahrscheinlich, weil die geringe Bildungstendenz und die wahrscheinlich geringe Beständigkeit von Tetramethylenringen ein derartiges Gebilde nicht glaubhaft macht. Auch die experimentellen Vergleiche mit den hydrierten o-Toluylsäuren, zu welchen man die vorliegende Kombination zählen müsste, ergeben keinen Anhaltspunkt für die Existenz dieser Kombination.

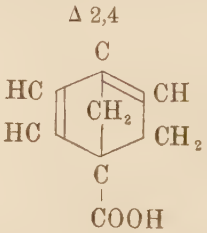
Es bleibt also als einzige in Betracht zu ziehende die dritte Kombination, nämlich die, welche annimmt, dass das Methylen der Anhydroëcgoninspaltungssäure gebunden ist an das Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl trägt und in p-Stellung zu ersterem steht [2]).

„Sämtliche von A. Einhorn und Schülern beobachteten Thatsachen sind mit dieser Annahme nicht nur in Einklang zu bringen, sondern lassen sich auch auf Grund derselben elegant erklären, und es ergibt sich eine Reihe von Beziehungen, welche dieser Konstitutionshypothese grosse Wahrscheinlichkeit geben“ [3]).

Als Konstitutionsformeln für die p-Methylendihydrobenzoësäure kommen hauptsächlich folgende zwei in Betracht:



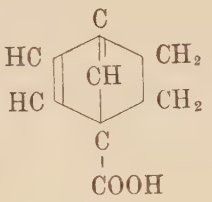
Symmetrisch



Asymmetrisch

[1]) Ebenda 102—107.
[2]) Ebenda 107—109.
[3]) Ebenda 109.

Eine dritte Formel



erschien genannten Forschern ausgeschlossen zu sein aus demselben Grunde, wie die Konstitutionsformel I. [1]).

Um zu entscheiden, welche von den oben angeführten beiden Formeln für die p-Methylendihydrobenzoësäure zu wählen sei, wurde das Dihydrobromid derselben dargestellt und aus diesem mittels Zinkstaub und Eisessig Tetrahydro-p-Toluylsäure erhalten. Letztere ist verschieden von der Δ 1-Tetrahydro-p-Toluylsäure [2]), welche durch Einführung von Brom in die Hexahydro-p-Toluylsäure und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff aus der α-Monobromhexahydro-p-Toluylsäure dargestellt wurde. Beim Behandeln mit Alkali erfolgte keine Verschiebung der Doppelbindung in die Δ 1-Stelle. Mithin muss die vorliegende Säure die Formel einer Δ3-Tetrahydro-p-Toluylsäure haben und weiterhin die Konstitution des Dihydrobromids der p-Methylendihydrobenzoësäure bezw. die Konstitution der letzteren selbst festgelegt sein.

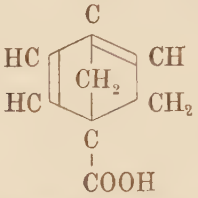
In Bezug auf das Dihydrobromid ist zu sagen, dass nach den Erfahrungen, welche Baeyer bei den hydrierten Benzoldicarbonsäuren gemacht, zwei in p- oder m-Stellung befindliche Bromatome bei der Reduktion durch Wasserstoff ersetzt werden, dagegen zwei in o-Stellung stehende Bromatome ohne Ersatz eliminiert werden [3]). Da nun das Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure bei der Reduktion eine Tetrahydro-p-Toluylsäure liefert (aus $C_8H_{10}Br_2O_2$ entsteht $C_8H_{12}O_2$), müssen die Bromatome im Dihydrobromid in m- oder p-Stellung stehen. Da ferner die entstandene Tetrahydro-p-Toluylsäure die Doppelbindung in Δ 3-Stellung enthält, muss das Dihydrobromid dieselbe in gleicher Stelle enthalten.

„Mithin dürfte für die durch Spaltung des Anhydroëcgoninäthylesterjodmethylats mit Alkali entstehende Säure folgende Konstitutions-

---

[1]) Ebenda 113 Fussnote 26.
[2]) Ann. d. Chem. **280**, 163.
[3]) Baeyer, Ann. d. Chem. **245**, 113 und 114.

formel einer Δ 2,4-p-Methylendihydrobenzoësäure wahrscheinlich sein“ [1] [2].



„Die p-Methylendihydrobenzoësäure enthält also nur zwei Doppelbindungen, eines ihrer Kohlenstoffatome ist quaternär gebunden. Infolge der Tendenz des quaternären Kohlenstoffatoms, eine der vier Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen zu lösen, kann die p-Methylendihydrobenzoësäure zwei verschiedene Spaltungen erleiden, nämlich:

1. Die Sprengung kann an einer beiden Fünfringen gemeinsamen Bindung stattfinden und zwar an derjenigen, welche vom quaternär gebundenen, carboxyltragenden Kohlenstoffatome ausgeht, in der Weise, dass das Methylen sich als Methyl aufrichtet; auf diese Weise entstehen Verbindungen, welche einen methylierten Kohlenstoffsechsring enthalten, Hydroderivate der p-Toluylsäure.

„Diese Spaltung findet statt bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und vielleicht auch bei der Addition von Brom.

„Andererseits könnte die Bindung zwischen Methylen und p-Kohlenstoffatom gesprengt werden, so dass das Methylen bei seinem Uebergang in Methyl mit dem das Carboxyl tragenden Kohlenstoffatom in Verbindung bleibt. Dieser Fall wird indessen ausgeschlossen, unter anderem durch die Existenz der α-Monobromhexahydrosäure und der Δ 1-Säure $C_8H_{12}O_2$.

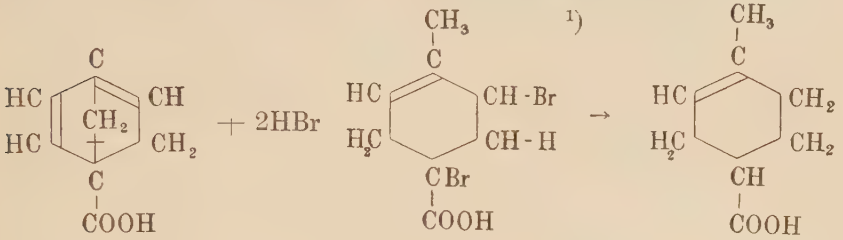
„2. Die Sprengung kann an einer Bindung vor sich gehen, welche, ausgehend vom quaternären Kohlenstoffatom, der Peripherie des Systems, also dem Sechsring, angehört (nur einem der beiden Fünfringe). Durch diese Spaltung, welche die Wasserstoffaddition bewirkt, entstehen mithin Verbindungen, welche einen äthylierten und einen carboxylierten Kohlenstofffünfring enthalten, nämlich durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen. 1,4-Aethylcyklopentencarbonsäuren, durch Perhydrierung die 1,4-Aethylcyklopentancarbonsäure oder Aethylpentamethylencarbonsäure“ [3].

[1] Einhorn und Willstädter, Ann. d. Chem. **280**, 113.

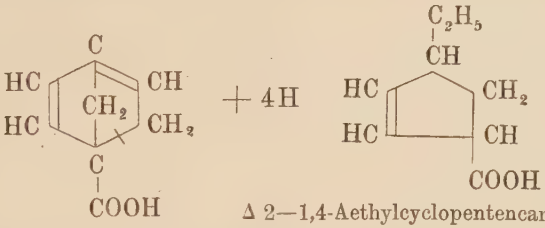
[2] Ueber eine auf räumlicher Anordnung der Kohlenstoffatome beruhende Isomerie der p-Methylendihydrobenzoësäure vergl. Einhorn und Willstädter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2823.

[3] Ebenda 110.

Im Sinne der unter 1. angeführten Sprengung lässt sich die oben bei der Diskussion der Konstitutionsformel der p-Methylendihydrobenzoësäure erörterte Bildung des Δ 3-Dihydrobromids und der Δ 3-Tetrahydro-p-Toluylsäure durch folgende Symbole erklären

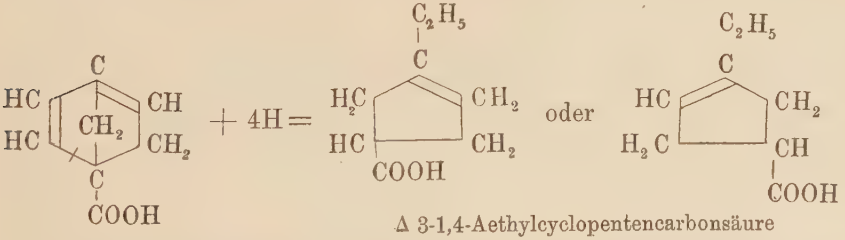


Im Sinne der unter 2. angeführten Sprengung lässt sich die Hydrierung der p-Methylendihydrobenzoësäure durch folgende Symbole veranschaulichen:



Δ 2—1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure

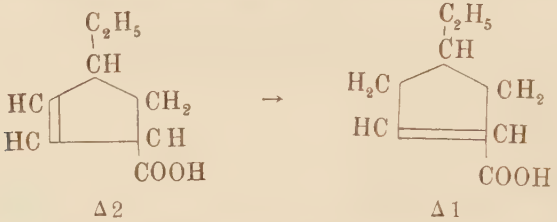
Letztere Säure ist also das primäre Hydrierungsprodukt, welches in zwei geometrisch-isomeren Formen möglich ist. Die bei der Hydrierung in der Kälte entstehende Säure wurde von Einhorn und Willstädter mit dem Präfix „$\Gamma\alpha$“ bezeichnet. Die nur einmal bei der Reduktion in der Wärme rein dargestellte zweite flüssige Säure ($C_8H_{12}O_2$) wurde mit „$\Gamma\beta$“ bezeichnet. Ausgeschlossen ist freilich nicht, dass letztere identisch ist mit der Δ 3- bis 1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure, die durch Aufspaltung des zweiten Cyclopentenringes der Δ 2,4-Methylendihydrobenzoësäure entstehen muss.



Δ 3-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure

[1]) Die Vertauschung der Formel durch ihr Spiegelbild in dieser Gleichung geschieht, um die Tetrasäure nicht als Δ 4-Säure bezeichnen zu müssen.

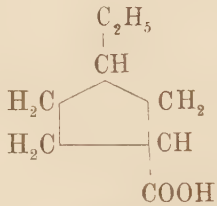
Diese letztere Spaltung kann jedoch bei der Bildung des primären Reduktionsproduktes (der ersten flüssigen Säure) nicht stattgefunden haben, da diese bei der Behandlung mit kaustischem Alkali [1]) in eine isomere, die Δ 1-Säure übergeführt werden kann, eine Reaktion, welche stets nur bei Δ 2-Säuren, aber nie bei Δ 3-Säuren beobachtet wurde.



Im ganzen sind fünf stellungsisomere 1,4-Aethylcyclopentencarbonsäuren möglich, zwei von diesen, nämlich Δ 1- und Δ 5-Säure sind Δ α-β-Säuren. Erstere entsteht aus der Δ 2-Säure.

„Aus dieser eben erwähnten Entstehung der Δ α-β-Säure aus der Δ 2-Säure kann man, ohne sich mit seinen Schlüssen, wie dies auf den ersten Blick erscheinen möchte, im Kreise zu bewegen, umgekehrt folgern [2]), dass dieselbe die Δ 1- und nicht die Δ 5-Säure ist. (Letztere könnte nur aus einer im vorliegenden Falle ganz ausgeschlossenen Δ 4-Säure durch Alkalieinwirkung entstehen“ [3]).)

Die perhydrierte Säure dieser Reihe, welche mit den Hexahydrotoluylsäuren isomer ist, kann man auffassen als:

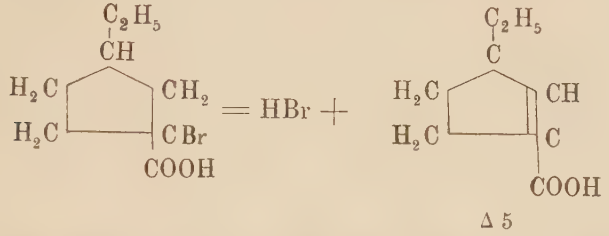


1,5-Aethylcyclopentancarbonsäure

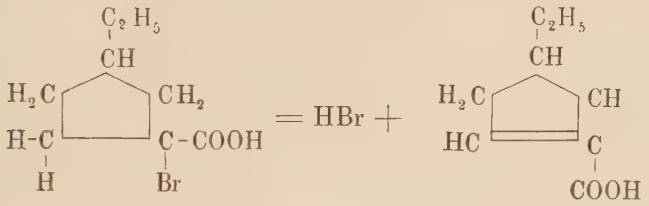
Dieselbe ist gemäss den Baeyerschen Anschauungen über geometrische Isomerie in zwei stereomeren Formen möglich, von welchen jedoch Einhorn und Willstädter nur eine zugänglich war [4]) [5]).

[1]) Ebenda 136.
[2]) Ebenda 115.
[3]) Ebenda 116.
[4]) Ebenda 117.
[5]) Damit ist jedoch nicht bewiesen, dass nicht zwei Modifikationen existieren. Auch W. H. Perkin (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2244) gelang es

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der α-Monobromäthylcyclopentancarbonsäure ist in zweifacher Weise denkbar:



Diese Deutung muss jedoch ausgeschlossen werden, da nämlich die auf diese Weise erhaltene Säure als identisch mit der durch Alkalibehandlung aus Δ 2-Säure gewonnenen nachgewiesen ist, muss die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen:



Es sei an dieser Stelle auf die interessanten Beziehungen zum Kampher und einigen Derivaten desselben hingewiesen, welche sich aus den eben entwickelten Anschauungen über die Konstitution der p-Methylendihydrobenzoësäure und ihrer Reduktionsprodukte ergeben [1]).

Um die hier entwickelten indirekten Beweise für die Konstitution der p-Methylendihydrobenzoësäure zu stützen, erschien es genannten Forschern wünschenswert, durch systematischen stufenweisen Abbau einerseits der synthetischen Hexahydro-p-Toluylsäure, andererseits der Aethylcyclopentancarbonsäure die in beiden Fällen erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen. Dieser Zweck sollte erreicht werden

---

nicht, die Dicarbonsäuren (1,2) des Pentamethylens und Tetramethylens in zwei geometrisch-isomeren Formen zu isolieren; wogegen die stereoisomeren Trimethylenorthodicarbonsäuren von Buchner aufgefunden worden sind. Derartige Lücken in unseren Kenntnissen beweisen, wie Willstädter (Inaugural-Dissertation München 1894) mit Recht hervorhebt, noch nichts gegen die Baeyersche Theorie. Vergl. hierzu auch Sachse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1363 und Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 203, sowie Merling, Ann. d. Chem. **278**, 55.

[1]) Näheres vergl. ebenda 117—121.

durch Einführung von zwei Atomen Brom und Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff; die auf diese Weise entstandenen Dihydrosäuren sollten durch Oxydation in die entsprechenden Benzolderivate übergeführt werden. Wider Erwarten gelangte man nicht zu Dihydrosäuren, sondern zu Tetrahydrosäuren. Die beiden Bromatome scheinen demnach unerwünschterweise an benachbarte Kohlenstoffatome der Hexahydrosäure getreten und durch Behandlung mit Chinolin einfach eliminiert worden zu sein. Ein Erreichen des erstrebten Zieles war also auf diesem Wege ausgeschlossen [1]).

Bei der experimentellen Umschau nach geeigneten Methoden für die Dehydrogenisation hydrierter Säuren gelangten genannte Forscher zu einem sehr eleganten Verfahren. Dieses bestand darin, dass sie die zu dehydrogenisierenden Säuren mit der theoretischen Menge Brom erhitzten und hierdurch die Abspaltung der sämtlichen Wasserstoffaddenden in Form von Bromwasserstoff erzielten. Es gelang z. B. auf diese Weise Δ1-Tetrahydro-p-Toluylsäure und Tetrahydroterephthalsäure glatt in p-Toluylsäure bezw. Terephthalsäure überzuführen. Auch bei den zugehörigen perhydrierten Säuren — hier wurden natürlich sechs Atome Brom angewandt — erzielte man ebenso befriedigende Resultate [2]).

Ganz anders dagegen verhielten sich die aus p-Methylendihydrobenzoësäure durch direkte Hydrierung erhaltenen Säuren. Vier Atome Brom auf die ungesättigte Säure ($C_8H_{12}O_2$) und sechs Atome Brom auf die gesättigte Säure ($C_8H_{14}O_2$) zur Einwirkung gebracht, verschmierten dieselbe vollständig.

Dies Verhalten erklärt sich einfach dadurch, dass in den letztgenannten Säuren nicht soviel Wasserstoffaddenden vorhanden sind, wie die angewandte Brommenge erfordert.

Es liegt nun in diesem Resultat eine genügende Bestätigung der im vorhergehenden entwickelten Anschauungen über die Konstitution der p-Methylendihydrobenzoësäure und der Reduktionsprodukte derselben.

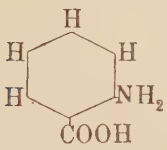
Ferner aber — was am wichtigsten erscheint — diese Dehydrogenisationsmethode erlaubt eine sichere Entscheidung der Frage, ob eine hydrierte Carbonsäure ein Ringsystem von sechs Kohlenstoffatomen enthält oder einen anderen Polymethylenring [3]).

---

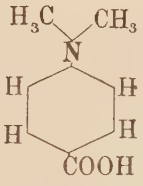
[1]) Willstädter, Inaugural-Dissertation. München 1894, p. 54—55.
[2]) Einhorn und Willstädter, Ann. d. Chem. **280**, 91.
[3]) Ebenda 91.

Reduktion der Oxy- und Amidosäuren.

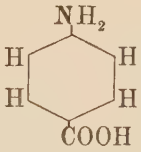
Die interessanten Ergebnisse der im vorstehenden geschilderten Reduktionen liessen es natürlich wünschenswert erscheinen, auch noch andere Substitutionsprodukte aromatischer Monocarbonsäuren in gleichem Sinne zu studieren. Deshalb versuchten Einhorn und Willstädter[1]) die bei vorliegender Arbeit in Anwendung gelangte Methode der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol auch bei Phenolsäuren und Amidosäuren zu prüfen. Die Untersuchungen, welche von Einhorn und Meyenberg[2]) zu Ende geführt wurden, bestätigten diese Voraussetzungen. Besonders leicht erfolgte die Reduktion einiger Amidosäuren; so werden



Anthranilsäure



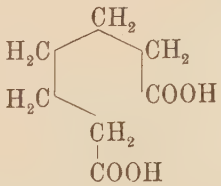
p-Dimethylamidobenzoësäure



p-Amidobenzoësäure

zu entsprechenden Hexahydrosäuren reduziert, welche — analog den früher entwickelten Ansichten — wahre Amidofettsäuren darstellen. Diese Analogie zeigt sich besonders in dem Umstand, dass sie ebenso leicht wie Amidofettsäuren Ammoniak abspalten. Ein Verhalten, welches die Ausbeute bei der Reduktion der Amidosäuren oft sehr wesentlich beeinträchtigt.

Als sekundäre Produkte der Reduktion entstanden bei allen drei angeführten Fällen hexahydrierte Benzoësäuren, bei der Anthranilsäure auch in beträchtlicher Menge Pimelinsäure von der Formel



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2913.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2466 und 2829.

Es muss also hier ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl stattgefunden haben und aus der so gebildeten Salicylsäure entsteht dann die Pimelinsäure. Aus der Hexahydroanthranilsäure kann sodann leicht die Hexahydrosalicylsäure, mit salpetrigsaurem Natron in schwefelsaurer Lösung [1]), dargestellt werden, deren direkte Darstellung aus Salicylsäure bisher nicht gelingen wollte [2]).

Bei der p-Dimethylamidobenzoësäure ist die Abspaltung noch stärker. Das Hauptprodukt der Reduktion ist hier Hexahydrobenzoësäure [3]). Ebenso ist es bei der p-Amidobenzoësäure. Die Menge der bei der Reduktion dieser Säure gewonnenen stickstofffreien Säure betrug bis zu 75 % des Ausgangsmaterials, während Hexahydro-p-Amidobenzoësäure nur in ganz geringen Mengen als Nebenprodukt gewonnen werden konnte [4]).

Methode der Reduktion.

Die Reduktion der im vorhergehenden beschriebenen Körper erfolgte meist vermittelst der sogenannten Natriumalkoholatmethode. Dieselbe wurde im Jahre 1879 zum erstenmal von A. v. Baeyer angewendet, der mit Natrium und Aethylalkohol Chloroxindolchlorid zu Indol reduzierte [5]), im Jahre 1880 von Wischnegratzki auch für die Hydrierung von Basen [6]) benutzt, im Jahre 1884 von Ladenburg in diesem Sinne verbessert [7]), seit 1887 von Bamberger in ausgedehntem Masse zur Hydrierung von Derivaten der Naphtalin- und Chinolinreihe [8]) verwandt. In neuerer Zeit hat diese Methode auch für die Hydrierung aromatischer Säuren Bedeutung erlangt, und zwar zuerst im Jahre 1892 durch Markownikof, welcher vermittelst derselben zur Heptanaphtensäure gelangte [9]). Sodann bedienten seit 1893 sich derselben vielfach Einhorn und seine Schüler [10]). Für gewisse Säuren versagt nämlich die von Baeyer benutzte Methode der Reduktion mit Natriumamalgam.

---

[1]) Ebenda 2472.
[2]) Vergl. ebenda Fussnote 3.
[3]) Ebenda 2829.
[4]) Ebenda 2833.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 459.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2401.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 156 und 388.
[8]) Vergl. den betreffenden Teil dieser Abhandlung.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3355.
[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2913.

So gibt Willstädter an, dass die p-Toluylsäure von letzterem Reagens weder in saurer noch in alkalischer Lösung angegriffen wird[1]).

Einhorn und Willstädter fanden dadurch eine neue Anwendung der Natriumalkoholatmethode, dass sie Amylalkohol als Lösungsmittel anwendeten. Sie vermochten damit eine ganze Anzahl von Phenolcarbonsäuren zu hydrieren. Es wurde dabei in der Weise verfahren, dass man zunächst die zu reduzierende Säure in möglichst viel Amylalkohol löste — z. B. 10 g Anthranilsäure in 400 ccm — und innerhalb mehrerer Stunden — im vorliegenden Falle 2 bis 3 Stunden — ca. 32 g Natrium in die siedende Lösung eintrug[2]). Die Mengenverhältnisse sind je nach Art der vorliegenden Substanz sehr verschieden.

Die Hydrierungsarbeiten von E. Bamberger.

Unabhängig[3]) von Baeyer entstanden die Arbeiten E. Bambergers über Hydrierung des Naphtalins, Chinolins und deren Derivate, sowie hochmolekularer Kohlenwasserstoffe. Die Untersuchungen ergaben, dass durch die Addition von Wasserstoff der Charakter der Ausgangssubstanzen vollkommen verändert wird, dieselben bis dahin kaum bekannte Eigenschaften annehmen. Diese „Bambergerschen Arbeiten" zogen daher bald die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich.

„Die Hydrierung ist über eine sehr grosse Anzahl von Körpern ausgedehnt worden. Man wird jedoch aus folgendem ersehen können, dass die bisher unbemerkt gebliebenen funktionellen Aenderungen feinerer Art, welche mit jeder Hydrierung verbunden sind, kaum hätten erkannt werden können, wenn nicht das Hydrierungsgebiet nach den verschiedensten Richtungen, der Breite wie der Tiefe, durchforscht worden wäre."

„Die hydrierten aromatischen Basen nehmen unser Interesse auch noch in anderer Weise in Anspruch. Sie stehen, die Richtigkeit der herrschenden Ansichten vorausgesetzt, in nächster Beziehung zu den Basen der Kamphergruppe. In der That scheint das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro-β-Naphtylamins

---

[1]) Willstädter, Inaugural-Dissertation, München 1894, p. 30.

[2]) Einhorn und Meyenberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2466. Näheres vergl. bei den speziellen Teilen der betreffenden Arbeiten.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1702.

und des unlängst von Leukart und Bach[1]) aus Kampher dargestellten Bornylamins auf eine konstitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinzuweisen“ [2]).

Die Einführung der additionellen Wasserstoffatome erfolgte meist vermittelst der sogenannten, unten eingehender zu behandelnden Natriumalkoholatmethode[3]). Diese Methode ermöglicht den Eintritt von vier Wasserstoffatomen, welche stets nur in dieser Anzahl eintreten und immer asymmetrisch, d. h. nur in einen der beiden Kerne des Zweiringsystems[4]).

Der Nachweis, dass die eintretenden vier Wasserstoffatome thatsächlich nur in einen und nicht in beide Kerne des Zweiringmoleküls eintreten, bot anfangs grosse Schwierigkeiten[5]).

Bamberger erbrachte denselben vermittelst der sogenannten Brommethode einerseits und der Kaliumpermanganatmethode andererseits.

Wie bereits hervorgehoben[6]), bewirkt diese asymmetrische Einführung von Wasserstoff, dass unter Umständen der hydrierte Teil des bicyclischen Moleküls Eigenschaften annimmt, welche einem aliphatischen Körper zukommen würden, läge nicht ein Ringsystem vor. Bamberger nannte diese eigenartigen Körper daher „alicyclisch“ [7]).

Das benachbarte Ringsystem, an welches kein Wasserstoff addiert ist, übernimmt infolge dieser durchgreifenden Aenderung des benachbarten hydrierten Systemes im Gegensatz zu diesem vollständig die Funktionen eines monocyclischen Systems, d. h. es verhält sich wie ein wahrer Benzolkörper.

Bei einkernig substituierten Naphtalinen kann nun die Addition des Wasserstoffs verschiedenartig verlaufen. Einmal kann sie das System treffen, welches den Substituenten enthält, dann liegt alicyclische Hydrierung, oder sie trifft das nicht substituierte System, dann liegt aromatische Hydrierung vor. Bei binuclear substituierten Naphtalinderivaten entstehen Körper, welche sowohl aromatische wie aliphatische Reaktionen zeigen [8]).

Da sich bei α- und β-Derivaten infolgedessen mannigfache Iso-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104. Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1125 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 213.

[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2917.

[3]) Kapitel über die Technik der Hydrierung, p. 110—114.

[4]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 2.

[5]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 837.

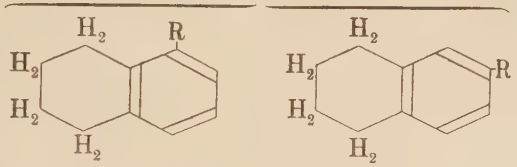
[6]) In der allgemeinen Einleitung, p. 2—3.

[7]) ἄλειφαρ und κύκλος fettringförmig.

[8]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 943 und 951.

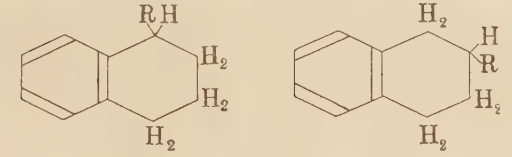
merieerscheinungen ergaben, wurden zum Zweck der übersichtlichen Zusammenfassung und schnellen Orientierung folgende Schemate für die aromatische und alicyclischen Kategorieen von Hydroderivaten aufgestellt:

I.



α-Reihe β-Reihe

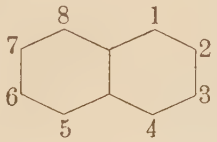
II.



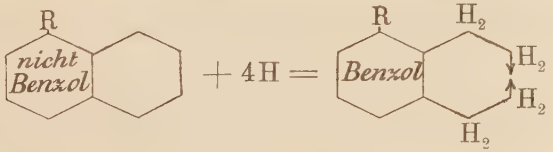
α-Reihe β-Reihe

zur spezielleren Bezeichnung wurde das Wort aromatisch abgekürzt in ar., alicyclisch in ac. [1]).

Des weiteren wurde folgendes Schema den Betrachtungen mehrfach substituierter Naphtaline zu Grunde gelegt [2]).



Die graphische Darstellung des Hydrierungsprozesses endlich zeigt folgende Schemata, wobei die sich nähernden Pfeile [3]) die Existenz von Ringen mit aliphatischen Funktionen andeuten sollen.



[1]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 769.

[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 773, Fussnote 2.

[3]) Der Ort der Pfeile ist natürlich für die Betrachtungen zunächst unwesentlich. Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 17.

Alicyclische Hydrierung.

Betrachten wir nun zunächst die „alicyclisch" genannte Art der Hydrierung, wohl die interessanteste infolge der neuen Gesichtspunkte, die sie bietet.

Um nachzuweisen, dass die an den substituierten Kern des Zweiringsystems addierten Wasserstoffatome den fast aliphatischen Charakter bedingen, stellte Bamberger zunächst ein α-Tetrahydronaphtylamin dar, dessen additive Wasserstoffatome dem substituierten Kerne angehören. Da dieser Körper gar keine aromatischen Eigentümlichkeiten mehr zeigt, im Gegenteil aliphatische Reaktionen gab, hatte Bamberger einen positiven Beweis für die alicyclische Hydrierung erbracht. Eine negative Beweisführung erhärtete dies Resultat. Dieselbe bestand darin, dass ein β-Tetrahydronaphtylamin dargestellt wurde, welches den additiven Wasserstoff im nichtsubstituierten Kerne enthielt. Das Ergebnis war ein völlig aromatischer Körper, grundverschieden von dem eben beschriebenen[1]).

Die Erfahrung hat ferner ergeben, dass Basen der β-Reihe ein Gemenge von aromatischen und alicyclischen Hydrokörpern liefern, während die Basen der α-Reihe eine aromatische Hydrierung bewirken. Im ersteren Falle sind die Mengenverhältnisse der entstehenden Körper durch die Natur der verwendeten Base bedingt[2]).

Der aromatische Teil ist jedoch nur sehr gering — ca. 3 bis 4 % des gesamten Hydroproduktes — und kann von diesem nach einem von Bamberger und Kitschelt angegebenen Verfahren[3]) von seinem alicyclischen Isomeren getrennt werden.

Die Vertreter der alicyclischen wie der aromatischen Klasse sind alle wohl charakterisiert und zeigen untereinander ein übereinstimmendes Verhalten. Dies gilt, einerlei ob primäre, sekundäre, tertiäre Amine oder ob Monamine bezw. Diamine vorliegen.

Das Verhalten der alicyclisch hydrierten Basen zeigt, dass dieselben den aromatischen Charakter ihrer Muttersubstanzen völlig eingebüsst haben und im grossen und ganzen Fettkörper geworden sind. Sie bräunen Curcumapapier, erweisen sich als starke Basen, welche im stande sind, Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben; sie be-

---

[1]) Vergl. aromatische Hydrierung.
[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 773.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 882.

sitzen alle einen eigentümlich scharfen piperidinähnlichen Geruch und erzeugen eigenartige physiologische Effekte[1]); mit Säuren geben sie neutral reagierende Salze. An der Luft stehend, ziehen sie mit Begierde Kohlensäure an. Unter der Einwirkung von Diazokörpern entstehen aliphatische Diazoamidoverbindungen von der allgemeinen Formel: R-N_2-NHR. Zur Farbstoffbildung sind sie dagegen nicht geeignet[2]). Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären[3]) Basen mit explosionähnlicher Heftigkeit schon bei 0° zu dithiocarbaminsauren Salzen.

Am charakteristischsten jedoch, weil am besten geeignet, diese Basen von sämtlichen Kategorieen der bekannten aromatischen Basen zu unterscheiden, ist das Verhalten derselben gegen salpetrige Säure. Dabei entstehen prächtig krystallisierende leicht lösliche Nitrite, welche aus kochendem Wasser gefahrlos umkrystallisiert werden können, da eine plötzliche Zersetzung kaum zu befürchten ist. In neutraler Lösung wirkt dagegen salpetrige Säure gar nicht ein.

Sehr charakteristisch ist ferner die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Durch dieses Reagens wird im Gegensatz zu den aromatisch hydrierten Körpern[4]) eine Aufspaltung des hydrierten Ringes bewirkt, bei der jedoch der Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Base vollständig erhalten bleibt und Carbonsäuren des Benzols entstehen.

Tetrahydro-α-Naphtylamin[5]) Tetrahydro-β-Naphtylamin[6]) Tetrahydro-1,5-Naphtylendiamin[7]) Tetrahydro-β-Naphtobenzylamin[8])	Orthocarbonhydrozimmtsäure, daneben Phtalsäure
Tetrahydro-α-Naphtobenzylamin[9])	Phtalsäure und Oxalsäure, Orthocarbonhydrozimmtsäure konnte nicht isoliert werden

[1]) Bamberger u. Filehne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 777.

[2]) Im Gegensatz hierzu vergl. Kapitel über aromatische Hydrierung.

[3]) Die sekundären wurden daraufhin nicht untersucht. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**. 770.

[4]) Vergl. hierzu Kapitel über aromatische Hydrierung.

[5]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1121.

[6]) Bamberger und Bamman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 967.

[7]) Bamberger und Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 943.

[8]) Bamberger und Helwig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1916.

[9]) Bamberger und Helwig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1917.

Tetrahydro-β-Naphtol[1])	Gemenge von Kohlensäure, Oxalsäure und Phtalsäure; oder Phtalsäure und Orthocarbonhydrozimmtsäure
Tetrahydro-Naphtalin[2])	Orthocarbonhydrozimmtsäure

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Oxydation von ac. Tetrahydro-β-Naphtylamin mittels verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Es entstand nämlich α-Naphtochinon und α-Naphtol[3]).

Mit kochender verdünnter Salpetersäure wird Tetrahydro-β-Naphtylamin zu Naphtalin, Phtalsäure und eine Anzahl anderer nicht näher untersuchter Körper oxydiert[4]).

Bringt man die salzsauren Salze der alicyclischen Basen mit Eisenchlorid zusammen, so entsteht in der Hitze eine tief rotbraune Färbung — in der Kälte erfolgt keine Farberscheinung —, während Kaliumbichromat und Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Wärme eine merkliche Färbung hervorbringen[5]) [6]).

Endlich sei noch erwähnt, dass diese Basen keinerlei reduzierende Eigenschaften besitzen.

Fragt man nun, wie die Addition von Wasserstoff auf den Einfluss wirkt, den die Stellung des Substituenten ausübt, so findet man, dass auch hier sehr charakteristische Aenderungen stattgefunden haben.

Während bei den unhydrierten Naphtalinbasen bekanntlich die Stellung der Amidogruppe zum zweiten Kern markant hervortritt, bewirkt die Addition von Wasserstoff an den substituierten Kern, dass dieser Einfluss wesentlich abgeschwächt wird. Dies tritt am besten hervor durch Vergleiche zwischen α- und β-Naphtylamin einerseits und den alicyclischen Hydroderivaten derselben andererseits.

Erstere zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten voneinander. Letztere sind sich sämtlich sehr ähnlich; Aussehen, Geruch, Oxydationsverhalten, Farbreaktionen, Siedepunkt sind fast dieselben. Einzig und allein die physiologische Wirkung lässt den Charakter der Amidogruppe deutlicher hervortreten[7]).

---

[1]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 263.

[2]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1562.

[3]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 880.

[4]) Die sekundären und tertiären Basen wurden nicht auf ihre Oxydationsprodukte hin untersucht.

[5]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 776, siehe die diesbezügliche Tabelle.

[6]) Vergl. Kap. über aromatische Hydrierung.

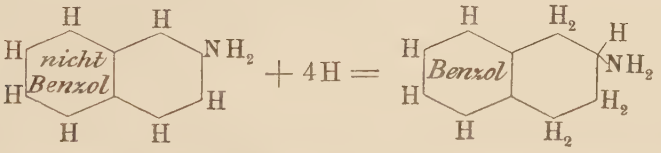
[7]) Bamberger und Filehne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 777.

In den physikalischen Eigenschaften, speziell im Siedepunkt, weichen die alicyclisch hydrierten Basen von den aromatisch hydrierten wesentlich ab [1]), so dass hierin ein Fingerzeig gegeben ist, ob man es mit der einen oder der anderen Klasse zu thun hat.

Einen weiteren Schluss in dieser Richtung erlaubt die Stellung des substituierten Atomkomplexes, wie bereits am Anfang dieses Abschnittes hervorgehoben wurde.

Die Wirkung der einseitigen, im vorliegenden Falle alicyclischen Hydrierung erstreckt sich aber nicht nur auf das hydrierte System, sondern auch auf den Nachbarring. Eingehende Beschäftigung mit dem Wesen der Hydrierung, namentlich bei der aromatischen Hydrierung, hat gezeigt, „dass die Aufnahme von Wasserstoff den aromatischen Charakter des nichthydrierten Systems nicht nur nicht vermindert, sondern sogar erhöht, d. h. ihn demjenigen einkerniger Benzolderivate assimiliert“ [2]).

Bei der alicyclischen Hydrierung ist der Nachweis nicht so einfach, wie bei der aromatischen, weil das nichthydrierte System nur aus Kohlenwasserstoffradikalen besteht, also einem chemisch sehr in-



differenten Material, dessen Funktionsänderungen kaum genügend scharf nachzuweisen sind. Leichter ist dies bei den hydrierten Diaminen, von welchen weiter unten die Rede sein soll.

Die eben für die Basen der Naphtalinreihe entwickelten Gesetzmässigkeiten gelten, wie Bamberger und Lodter [3]) nachwiesen, in demselben Masse für die Phenole des Naphtalins. So nimmt β-Naphtol bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff sowohl in den substituierten, wie in den anderen Kern auf [4]). Diese Hydroderivate sind jedoch grundverschieden voneinander. Das aromatische Tetrahydro-β-Naphtol ist ebenso wie das aromatische

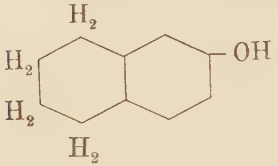
[1]) Näheres im Kapitel über aromatische Hydrierung.

[2]) Näheres im Kapitel über die Konstitution des Naphtalins.

[3]) Ber. d. deutsch. med. Ges. **23**, 197.

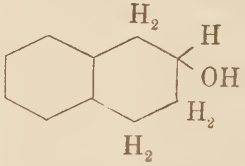
[4]) Die Trennung der beiden Isomeren wird nach dem von Bamberger und Kitschelt angegebenen Verfahren ermöglicht, Ber. d. deutsch. med. Ges. **23**, 885.

Tetrahydro-α-Naphtol ein echtes Phenol[1]), hat also im grossen und ganzen den Charakter des β-Naphtols bewahrt. Das alicyclische Tetrahydro-β-Naphtol erinnert dagegen in keiner Weise mehr an die Muttersubstanz. Es hat die wertvollen Eigenschaften derselben, welche durch die Hydroxylgruppe bedingt sind, vollständig durch die Hydrierung



ar. Tetrahydro-β-Naphtol

und



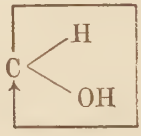
ac. Tetrahydro-β-Naphtol

eingebüsst[2]). Andererseits bedingt aber die Hydrierung auch wieder Eigenschaften, welche die alicyclischen Tetrahydronaphtole als aliphatische Alkohole erkennen lässt. Vor allem die leichte Austauschbarkeit der Hydroxylgruppe bezw. des typischen Wasserstoffatomes, welche Körper von folgenden Formeln bewirkt[3]):

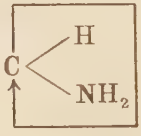
$$C_{10}H_{11}OR \qquad C_{10}H_{11}Cl$$

$$NH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\COO\!-\!(C_{10}H_{11})\end{matrix} \qquad CS\!<\!\begin{matrix}O\!-\!(C_{10}H_{11})\\SNa\end{matrix}$$

Entsprechend seiner Entstehung aus β-Naphtol und Wasserstoff muss das alicyclische Tetrahydro-β-Naphtol ein sekundärer Alkohol genannt werden, dessen Alkoholnatur bedingt ist durch die Gruppe



geradeso wie bei den alicyclischen Basen die basische Natur durch die Gruppe.

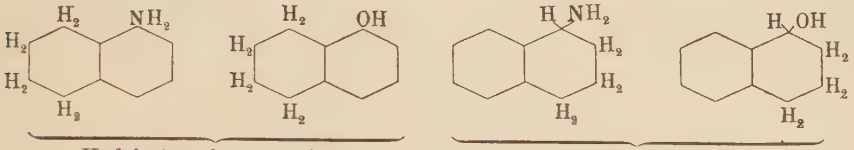


[1]) Bamberger und Bordt, Ber. d. deutsch. med. Ges. **23**, 215.
[2]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. med. Ges. **23**, 198.
[3]) Ebenda 198.

Da nun das gleichzeitig mit dem alicyclischen entstehende aromatische Hydroderivat des β-Naphtols ausgesprochene Phenoleigenschaften besitzt, ist mithin wiederum bewiesen, dass nicht die Stellung des Substituenten, sondern lediglich die Stellung der additionellen Wasserstoffatome den Charakter der Hydroderivate bedingt.

Folgende Tabelle diene zur Erläuterung dieser Abhängigkeit der Eigenschaften vom Ort der additionellen Wasserstoffatome:

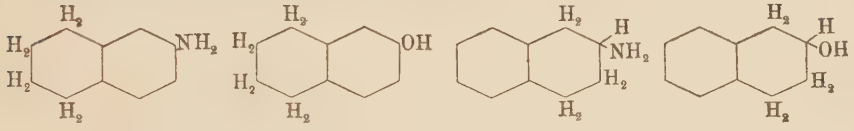
α-Reihe



ar. Hydrierte mit aromatischen Funktionen

ac. Hydrierte mit alicyclischen Funktionen

β-Reihe



ar. Hydrierte mit aromatischen Funktionen

ac. Hydrierte mit alicyclischen Funktionen

Diese durch die Hydrierung bewirkte Alkoholnatur der Naphtole ist deshalb interessant, weil sie einen neuen Beweis dafür erbringt, dass auch in ringförmig angeordneten Systemen die Hydroxylgruppen Trägerinnen von Alkoholfunktionen sein können.

Oxydationsmittel bewirken stets eine Aufspaltung des Ringes. Neben Kohlensäure und Oxalsäure entsteht entweder Phtalsäure oder ein Gemenge dieser mit Orthocarbonhydrozimmtsäure. Verminderung der Sauerstoffzufuhr hat nur zur Folge, dass sich ein Teil des Materials der Oxydation entzieht [1]).

Aus den geschilderten Ergebnissen folgerte Bamberger folgende drei Hauptsätze [2]):

„1. Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwertigen Radikalen ver-

[1]) Ebenda 203. Vergl. auch die Tabelle auf S. 79 dieses Kapitels.

[2]) Ann. d. Chem. **257**, 13 und 16—17.

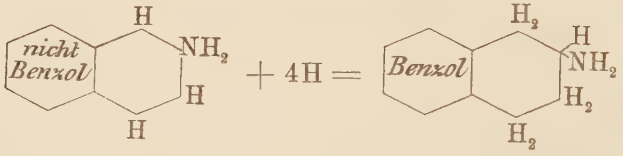
bunden ist, existieren zwei Kohlenstoffatome, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, dass das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt.

2. Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Funktionen einer offenen aliphatischen Kette.

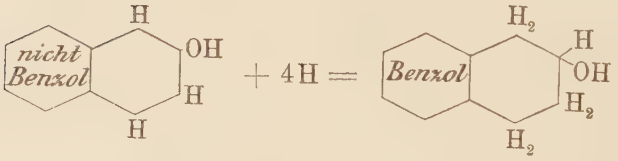
3. Die Wirkung der vierfachen asymmetrischen Hydrierung in der Naphtalingruppe besteht darin, dass das Reaktionsprodukt sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrierte zum Träger der Benzolfunktionen."

Auf den ersten Satz wird im Schlusskapitel näher eingegangen werden.

Die experimentellen Beweise für den zweiten und dritten Satz, welche von Bamberger erbracht wurden, sind, soweit dieselben nicht schon in vorhergehendem besprochen wurden, kurz folgende: Einmal die durch die alicyclische Hydrierung erfolgende durchgreifende Veränderung des Naphtalinmoleküls. Um nochmals einige Beispiele zu nennen, sei erwähnt, dass die alicyclischen Körper β-Hydronaphtylamin und β-Hydronaphtolamin bezw. Alkohol der Fettreihe sind.

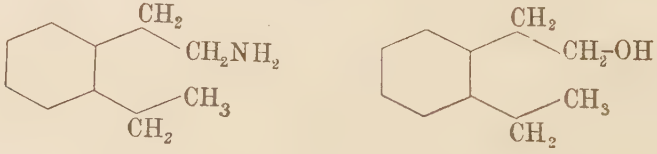


ac. Hydronaphtylamin



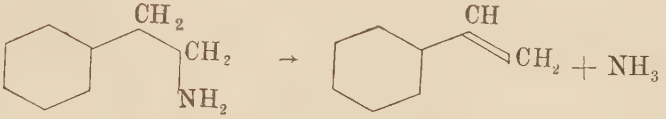
ac. Hydronaphtol

Man kann diese Substanzen zweckmässig vergleichen mit einem β-amidierten, bezw. β-hydroxylierten Diäthylbenzol.

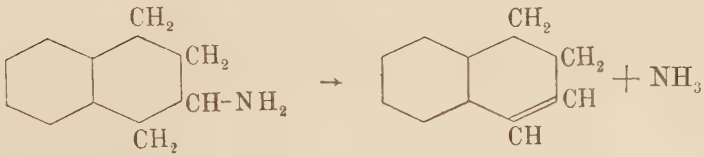


Um die Beziehungen der genannten alicyclisch hydrierten Naphtalinderivate zu diesen Benzolderivaten zu prüfen, stellte Bamberger aus Benzylcyanid mittels Natrium und Aethylalkohol das schon früher [1]) bekannte Phenyläthylamin dar und fand, dass dasselbe die erwarteten charakteristischen Eigenschaften des alicyclischen β-Hydronaphtylamins hat. Beide riechen fast gleichartig, geben schön krystallisierende Salze z. B. mit salpetriger Säure, welche ohne Zersetzungsgefahr umkrystallisiert werden können [2]).

Mit verdünnter Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure behandelt, vermögen beide Körper, unter Verlust der Elemente des Ammoniaks, ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu erzeugen und zwar



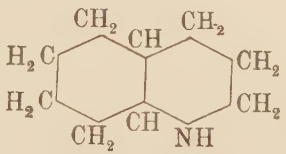
Phenyläthylamin — Styrol



ac. Tetrahydronaphtylamin — Dihydronaphtalin

Weitere Beweise werden durch die aromatische Hydrierung erbracht.

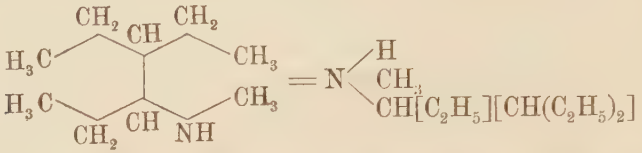
Auch erschöpfend hydrierte aromatische Ringsysteme sind aliphatische Körper, wie ja schon aus den Baeyerschen Abhandlungen hervorgeht. Durch energische Reduktionsmittel gelingt es, in das Chinolintetrahydrür weitere vier bezw. sechs Wasserstoffatome einzuführen, so dass ein Dekahydrochinolin entsteht,



[1]) Ann. d. Chem. **257**, 19, Fussnote 1.

[2]) Näheres vergl. Ann. d. Chem. **257**, 19; ferner Fussnote 3 ebenda, sowie Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 876.

welches in seinen chemischen Eigenschaften einem gesättigten aliphatischen sekundären Amin entspricht:



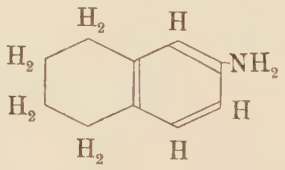
Das Oktohydrür konnte nicht isoliert werden. Nach zahlreichen Erfahrungen mit Aethylenbindungen, welche beim Oktohydrochinolin zwischen den beiden den Zusammenhang der zwei Ringsysteme vermittelnden Kohlenstoffatomen bestehen müssten, ging die Hydrierung bis zum Dekahydrür fort [1]).

Die Konstitution des Dekahydrochinolins ist durch die Oxydation bestimmt worden, durch welche die Benzoylverbindung zur benzoylierten Orthoamidohydrozimmtsäure abgebaut wurde [2]).

Aromatische Hydrierung.

Die aromatische Hydrierung findet statt, wenn man α-substituierte Naphtalinabkömmlinge mit Natrium in amylalkoholischer Lösung behandelt.

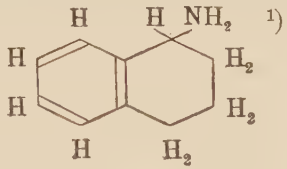
Mit anderen Worten: die Stellung des Substituenten im Naphtalinmolekül bestimmt, wie schon oben mehrfach erwähnt, die Art der Hydrierung im voraus. Der Nachweis für die aromatische Hydrierung, d. h. die Hydrierung, bei welcher Wasserstoffatome an den nichtsubstituierten Kern des Zweiringmoleküls addiert werden, erfolgt ähnlich, wie bei der alicyclischen Hydrierung. Es wurde, wie bereits im vorigen Abschnitt angeführt, ein Tetrahydro-β-Naphtylamin, dessen additive Wasserstoffatome dem nichtsubstituierten Benzolkern angehören, mit völlig aromatischen Eigenschaften dargestellt. Eine strenge Beweisführung ergab folgende Konstitution



[1]) Bamberger und Lengefeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1139 und Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 31.

[2]) Näheres vergl. Bamberger und Williamson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1460.

und für das alicyclische isomere Tetrahydro-α-Naphtylamin



[1])

Wie bereits bemerkt, zeigen sowohl die alicyclisch wie die aromatisch hydrierten Körper unter sich einen übereinstimmenden chemischen Charakter. Im Gegensatz zu den alicyclischen Körpern sind aber die aromatischen Hydroderivate nicht bedeutend verschieden von ihren um vier Wasserstoffatome ärmeren Stammsubstanzen, so dass man sie fast als rein aromatische Derivate betrachten kann. Ihr Name drückt dies ja auch hinlänglich aus. Dies gilt ebenso, wie für die primären, für die sekundären und tertiären Basen, sowie ferner für die aromatisch hydrierten Ortho- oder Paradiamine; alle geben ausnahmslos bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Adipinsäure, daneben Oxalsäure.

Tetrahydro-α-Naphtylamin[2])
Tetrahydro-β-Naphtylamin[3])
Tetrahydro-α-Naphtyläthylamin[4])
Tetrahydro-β-Naphtyläthylamin[5])
Tetrahydro-α-Naphtyldimethylamin[6])
Tetrahydro-β-Naphtyldimethylamin[7])
Tetrahydro-β-Naphtyldiäthylamin[8])
Tetrahydro-o-Naphtylendiamin[9])
Tetrahydro-p-Naphtylendiamin[10])
Tetrahydro-α-Naphtol[11])
Tetrahydro-β-Naphtol[12])
} Adipinsäure daneben Oxalsäure

[1]) Die Frage nach der inneren Valenzanordnung muss vorläufig offen bleiben. Näheres im Kapitel über die Konstitution des Naphtalins.

[2]) Bamberger und Althouse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1788 und 1899.

[3]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 883.

[4]) Bamberger und Helwig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1305.

[5]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1305.

[6]) Bamberger und Helwig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1317.

[7]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1308.

[8]) Bamberger und Williamson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1764.

[9]) Bamberger und Schieffelin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1379.

[10]) Bamberger und Schieffelin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1383.

[11]) Bamberger und Bordt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 218.

[12]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 887.

Im folgenden sei, hauptsächlich, um die den alicyclisch hydrierten Basen entgegengesetzten Reaktionen zu fixieren, eine kurze Charakterisierung der aromatischen Hydrobasen gegeben.

Dieselben besitzen ein starkes Reduktionsvermögen, besonders den Lösungen edler Metalle gegenüber. Im Zusammenhange hiermit stehen die Farbreaktionen, welche sie mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat in saurer Lösung geben und deren spezielle Nuance von der Natur der betreffenden Base abhängt[1]). In verdünnten Mineralsäuren sind sie leicht zu sauren Salzen löslich. Auf Pflanzenfarbstoffe reagieren sie nicht. Bei Einwirkung der Luft erfolgt keine Aufnahme von Kohlensäure. Von Schwefelkohlenstoff ist, wenigstens bei niedrigen Temperaturen und nicht ausgedehnter Dauer des Versuchs, ebenfalls keine Einwirkung zu bemerken. Bei jedem einzelnen Gliede bewirkt die basische Gruppe das Hervortreten eines speziellen Charakters. So verwandelt salpetrige Säure die primären Hydrobasen in Diazokörper, die sekundären in Nitrosamine, die tertiären in p-Nitrobasen. Sie verhalten sich also genau so wie gewöhnliche Benzolbasen.

Höchst interessant ist, dass die aromatischen Tetrahydrobasen sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen kombinieren lassen und dass sich die Nuance der entstandenen Farbstoffe in ganz gesetzmässiger Weise von derjenigen der normalen Benzolderivate unterscheidet[2]).

Als wesentlich muss vor allem das verschiedene physikalische Verhalten aromatisch und alicyclisch hydrierter Basen angesehen werden. Beide sieden niedriger wie ihre Muttersubstanzen. Diese Thatsache stimmt überein mit den Erfahrungen, die man früher bereits mit Hydrokörpern gemacht hatte. Zur Erhärtung des eben Gesagten diene die Tabelle auf Seite 89[3]).

Wie für die alicyclische Hydrierung, so gilt auch für die aromatische der Satz[4]): „dass die Aufnahme von Wasserstoff den aromatischen Charakter des nichthydrierten Systemes nicht nur nicht vermindert, sondern sogar erhöht, d. h. ihn demjenigen einkerniger Benzolderivate assimiliert". So ist z. B. aromatisches Tetrahydro-α-Naphtylamin dem Anilin verwandter als das α-Naphtylamin. Dieser Satz ist das Ergebnis vergleichender Studien, die einerseits Derivate des nicht-

---

[1]) Vergl. die Tabelle Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 775.

[2]) Näheres vergl. Bamberger und Bordt, Ber. d. deutsch chem Ges. **22**, 634.

[3]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 773—774.

[4]) Bamberger, Ann. d. Chem. **275**, 4.

Unhydrierte	Hydrierte	
	Aromatisch	Alicyclisch
α-Naphtylamin 300°	Tetrahydro 275°	Tetrahydro 246,5°
β-Naphtylamin 299,5°	„ 276,5°	„ 249,5°
α-Aethylnaphtylamin 303°	„ 286—870°	„ —
β-Aethylnaphtylamin 305°	„ 291,5°	„ 267°
α-Dimethylnaphtylamin 274,5°	„ 261—262°	„ —
β-Dimethylnaphtylamin 305°	„ 287°	„ —

hydrierten Naphtalins und andererseits des hydrierten Naphtalins und Benzols umfassten [1]). Es wurde nachgewiesen, dass infolge der aromatischen Hydrierung die Naphtalinkörper ihre charakteristischen Eigenschaften, die sie von den Benzolen unterscheiden, einbüssen, dafür aber spezifische Benzolreaktionen annehmen, und zwar derart, dass die einen im gleichen Masse entstehen, wie die anderen verschwinden.

Dies lässt sich besonders gut an den p-Diaminen beweisen, da dieselben infolge der aromatischen Hydrierung gewisse — sonst nur den einkernigen Diaminen zukommende — charakteristische Umwandlungen in Farbstoffe zeigen.

Die Phenylendiamine lassen sich nämlich leicht in Indamine, Saffranine, Thionine umwandeln. Die p-Diamine des Naphtalins haben dagegen nur in sehr beschränktem Masse diese Neigung zur Farbstoffbildung. Dieselbe erwerben sie jedoch durch die aromatische Hydrierung. Als Beispiele mögen angeführt sein Tetrahydronaphtindamin [2]) und Tetrahydronaphtothionin [3]). Die erstere Base liefert mit essigsaurem Natrium und salzsaurem Anilin auf Zusatz von Kaliumbichromat einen Farbstoff, der die typischen Reaktionen der Indamine zeigt: Zersetzlichkeit durch Mineralsäuren und Alkalien, Auftreten der schönen Farbe des Saffranins beim Kochen der angesäuerten Lösung, Auftreten des Tetrahydro-α-Naphtochinons bei der Destillation mit Wasserdampf [4]). Auch der Uebergang zum Saffranin geht leicht

[1]) Ebenda.

[2]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 5 und Bamberger und Schieffelin, Ber. d. deutsch. med. Ges. **22**, 1382.

[3]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 7.

[4]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1131.

von statten, und ebenso leicht erhält man bei geeigneten Reaktionsbedingungen Farbstoffe aus der Gruppe des Methylenblaus.

Tetrahydronaphtothionin entsteht aus Tetrahydro-p-Naphtylendiamin durch Behandlung der angesäuerten Lösung dieser Base mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Eisenchlorid. Es ist ein prachtvoller dunkelvioletter Farbstoff, der von Wolle und Seide sehr leicht aufgenommen wird und alle Eigenschaften eines Thionins aufweist.

Auch an den Dichlorimiden der monocyclischen Körper einerseits und der polycyclischen andererseits lassen sich diese Eigenschaften schön studieren[1]).

Zur Veranschaulichung der Wirkung der Hydrierung auf Naphtaline mögen die am meisten typischen Naphtalinreaktionen einmal in Parallele mit den Benzolreaktionen und ein andermal mit ihren Hydroderivaten gestellt werden[2]).

1. „Nach den Versuchen von Liebermann und Hagen[3]) werden die Naphtole durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol auf 150° alkyliert, während Phenol und seine Derivate unter diesen Bedingungen unverändert bleiben (ausgenommen Phloroglucin)[4]).

Die aromatische Tetrahydrierung der Naphtole bewirkt, dass diese charakteristische Eigenschaft verschwindet, und dass sie sich gegen alkylierende Agentien genau wie Phenole verhalten[5]).

2. Nach Zinke[6]) nehmen die α- und β-Naphtochinone den zweiwertigen Phenylhydrazinrest ($C_6H_5N_2H$) unter Austritt der Elemente des Wassers auf. — Die monocyclischen Chinone (Benzo-Tolu-Xylo-Thymchinon) wirken einfach oxydierend.

Auch hier bewirkt die aromatische Tetrahydrierung den Verlust der geschilderten Reaktionsfähigkeit. Die entsprechenden Hydrokörper sind in chemischer und physikalischer Beziehung den einkernigen Chinonen sehr ähnlich. So wird α-Tetrahydronaphtochinon von Phenylhydrazin zu Tetrahydro-α-Naphtohydrochinon — das seinem Analogon in der Benzolreihe, dem Hydrochinon, sehr ähnlich ist — reduziert[7]).

---

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 7—8.

[2]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 9—12 und 32.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1427.

[4]) Will und Albrecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2107, sowie Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **257**, 9, Anmerk. 1.

[5]) Bamberger u. Kitschelt, Ber. **23**, 885.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 786.

[7]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 30—33.

3. Graebe[1]) fand, dass verdünnte Schwefelsäure α- und β-Naphtol durch Hitze in den alkaliunlöslichen Naphtyläther verwandelt, im Gegensatz zu Phenol, welches keine Veränderung erleidet.

Wiederum geht dieses charakteristische Merkmal der Naphtaline verloren durch die aromatische Hydrierung[2]).

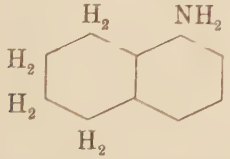
4. Beim Verreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure werden die Naphtole, wie Nietzkis[3]) interessante Versuche ergaben, ähnlich wie die Alkohole, in Aetherschwefelsäuren verwandelt, eine Eigenschaft, die den Phenolen völlig abgeht.

Versucht man das Gleiche mit einem aromatischen tetrahydrierten Naphtol, so zeigt sich auch hier, dass der Naphtalincharakter verschwunden ist, um den Benzolcharakter des Hydrokörpers vollständig hervortreten zu lassen.

5. Bambergers Studien über das Verhalten der Benzol- und Naphtalinbasen gegen salpetrige Säure ergaben, dass die Basen der Naphtalinreihe leichter in Amidoazofarbstoffe umgewandelt werden können, als die der Benzolreihe[4]). Freilich sind hier die Unterschiede nicht so erheblich.

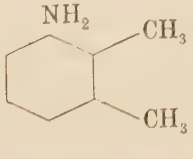
Die Anwendung von Natriumnitrit versagte, da dasselbe bisweilen auch einkernige Basen in Amidoazofarbstoffe überführte. Geeigneter erwies sich ätherisches Aethylnitrit[5]); einkernige Basen werden von demselben nicht, auch nicht spurenweise, in Farbstoffe verwandelt, wohl aber die beiden Naphtylamine, wenn auch nur teilweise.

Durch die aromatische Hydrierung ging diese Fähigkeit nun völlig verloren. Aromatisches Tetrahydro-α-Naphtylamin wird von Aethylnitrit absolut nicht angegriffen. Es verhält sich also genau so wie ein Anilin. Am geeignetsten zum Vergleiche erscheint wohl das benachbarte Xylidin.



ar. Tetrahydro-α-Naphtylamin

reagiert mit Aethylnitrit wie:



Benachbartes Xylidin

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1849.

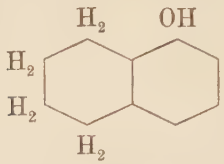
[2]) Vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 10, Anmerk. 2.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 305.

[4]) Es ist eine feststehende Thatsache, dass die Naphtylamine nur schwer und bei Anwendung von grossem Säureüberschuss diazotierbar sind, wie z. B. p-Nitranilin.

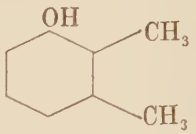
[5]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1134.

Ganz ebenso reagiert auch das entsprechende Naphtol wie ein Phenol[1])



ar. Tetrahydro-α-Naphtol

reagiert mit Aethylnitrit wie:



Benachbartes Xylenol

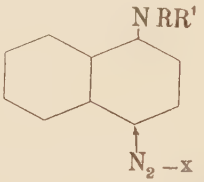
Es wurde unter Anwendung von Aethylnitrit Farbstoffbildung beobachtet bei [2])

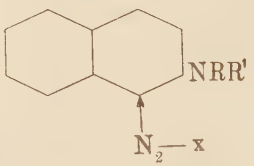
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
1,5-Naphtylendiamin;

nicht beobachtet dagegen bei

Anilin,
o-Toluidin,
p-Toluidin,
1-, 2-, 3-Xylidin,
ψ-Cumidin.

„Endlich sei noch an die bekannte Thatsache erinnert, dass Naphtylamine, deren Substituent in der α-Stellung steht, bei der Kombination mit Diazoverbindungen den Stickstoff der letzteren in p-Stellung des nämlichen Kernes aufnehmen, während die β-substituierten Naphtylamine den Eintritt nur in die benachbarte α-Stellung gestatten, nicht in die β-Stellung“ [3]).





Im Gegensatz hierzu ist im Benzolkern jeder beliebige o-Punkt mit Substituenten besetzbar [4]).

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 10—11.

[2]) Ebenda 1135. Ein weiterer Beweis dafür, dass die Tetrahydrüre von Naphtalinderivaten im Gegensatz zu ihren Muttersubstanzen, den einkernigen Körpern zuzurechnen sind.

[3]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 32. Vergl. auch die Fussnote daselbst.

[4]) Näheres vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 33, und Lellmann, Ber. d. deutsch. med. Ges. **20**, 3154.

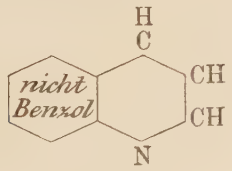
Die im vorhergehenden besprochene Thatsache, dass der hydrierte Teil des Zweiringmoleküls wie eine ringförmig geschlossene aliphatische Seitenkette fungiert, ist insofern neu, als sie die Uebertragung der von Baeyer beim einkernigen System gemachten Erfahrungen auf das mehrkernige System bedeutet [1]). Bemerkenswert ist ferner die fundamentale Bedeutung der Addition [2]), die eine ganz allgemeine ist und für andere Radikale nicht weniger gilt, als für Wasserstoff und für alle ringförmigen Systeme in gleicher Weise zutrifft, mögen dieselben den Charakter von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Basen oder Phenolen besitzen.

Bamberger stellte deshalb die bei der alicyclischen Hydrierung erwähnten drei Sätze auf [3]).

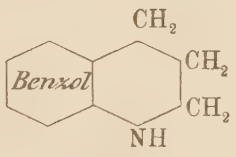
Um die Funktionsänderungen bei der aromatischen Hydrierung besser hervortreten zu lassen, erachtete Bamberger die Chinoline und mehrkernigen Derivate derselben, welche einen ausgeprägten chemischen Charakter besitzen, als am meisten geeignetes Beweismaterial. Dies um so eher, als, wie wohl allgemein angenommen wird, die Atom- und Valenzanordnung die gleiche ist wie im Naphtalin [4]).

„Die von Bamberger benutzten Versuchsobjekte waren: Chinolin, α- und β-Naphtochinolin, Chinolintetrahydrür und verschiedene im Benzolkern substituierte Derivate desselben, Chinolindekahydrür, Isochinolintetrahydrür, die Pytetrahydrüre sowie die aromatischen und alicyclischen Oktohydrüre der beiden Naphtochinoline und des β-Naphtochinaldins, endlich das im Benzolkern vierfach hydrierte α-Naphtochinolin, letzteres in Form seines Polymerisationsproduktes."

Addiert man nun im Chinolin vier Atome Wasserstoff an den sogenannten Pyridinkern, so erhält das Molekül die Eigenschaften eines am Stickstoff alkylierten Anilins (gemäss Satz 3),



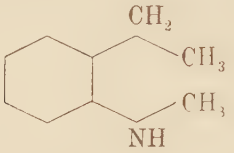
Chinolin



Tetrahydrochinolin

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 17.
[2]) Ebenda.
[3]) p. 83.
[4]) Ebenda 20.

welches sich vergleichen lässt mit dem

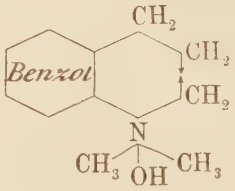


Aethylmethylanilin

Es lagen übrigens, als Bamberger seine Versuche anstellte, schon derartige — freilich vereinzelte — Beobachtungen vor: so zeigten Königs und Feer[1]) nicht nur die Aehnlichkeit des Kairolins oder N-Methylchinolintetrahydrürs mit dem Dimethylanilin, sondern auch, dass die Anilinnatur der hydrierten Base deutlicher hervortritt, wenn durch Erhitzen das Dimethylhydrochinoloniumhydroxyd in methyliertes Tetrahydrochinolin (= Kairolin) und Methylalkohol zerfällt.

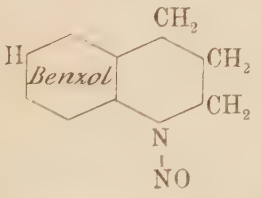
„Ueberhaupt spricht das Verhalten der quaternären Ammoniumhydroxyde, welche sich einerseits von Chinolin, andererseits von Tetrahydrür desselben ableiten, dafür, dass das erstere beim Uebergang in das letztere ein Alkylanilin wird. Die quaternären Ammoniumhydroxyde des Chinolins, und ebenso die des ähnlich gebauten Acridins, haben besondere Eigentümlichkeiten, durch welche sie sich von denen der aromatischen Basen unterscheiden: sie werden durch Alkalien, teilweise sogar durch Ammoniak aus ihren Salzen deplaciert und sind in Aether löslich; sie sind eben mit den vom Anilin ableitbaren nicht vergleichbar, weil sich im Anilin und Chinolin die Stickstoffvalenzen in ganz verschiedenen Zuständen befinden.

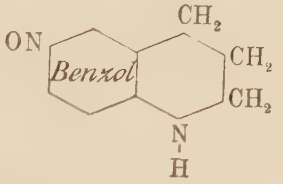
Wird aber das Chinolin und ebenso das Acridin hydriert, so erlangen die quaternären Ammoniumhydroxyde die normalen Eigenschaften: Löslichkeit in Aether und Nichtabscheidbarkeit aus ihren Salzen durch Alkalien, eine Thatsache, welche sich aus unserer Auffassung ergibt“ [2]):



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2389.
[2]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 22—23.

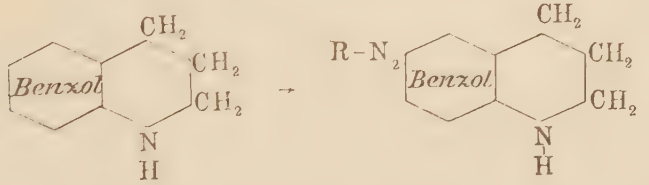
Ein zweiter wichtiger Versuch war der Zieglers [1]) über das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins. Derselbe ist interessant, weil hier eine Umlagerung, unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure, der Nitrosogruppe aus dem Pyridinkern in den Benzolkern und zwar in die p-Stellung zu ersterer Stellung erfolgt [2]).





Zum dritten sei noch eine Beobachtung E. Einhorns für die Anilinnatur des Tetrahydrochinolins angeführt [3]). Das Tetrahydrür des Chinolins vermag sich, im Gegensatz zu jenem, nicht mit Benzaldehyd zu vereinigen, sondern liefert, ähnlich wie Dimethylanilin, einen Leukofarbstoff, der ein genaues Analogon des Leukomalachitgrüns ist. Oxydationsmittel wie Chloranil, Braunstein etc. erzeugen einen grünen Farbstoff [4]).

Waren die eben beschriebenen Ansichten richtig, d. h. ist das Tetrahydrochinolin ein Alkylanilin, so musste es sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen vereinigen lassen, deren Azogruppe sich in p-Stellung zum Stickstoffatom im Benzolkern befindet.



Dies ist durch das Experiment bestätigt worden. Salzsaures Tetrahydrochinolin liefert, mit Diazobenzolsulfosäure in wässeriger Lösung gekuppelt, einen feurigroten Farbstoff [5]):

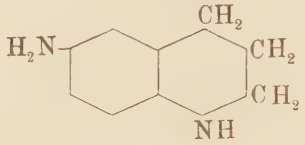
Ebenso leicht vereinigt sich Tetrahydrochinolin mit Diazoben-

---

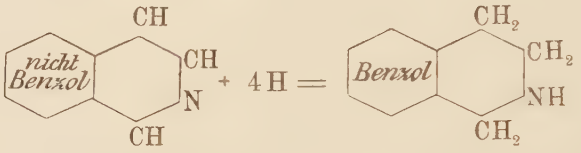
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 862.
[2]) Diese Gesetzmässigkeit ist von O. Fischer und E. Hepp festgestellt.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1243.
[4]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 23 und Fussnote p. 24.
[5]) Näheres vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 24—25.

zolchlorid zu der entsprechenden Farbbase. Auch Kairolin kombiniert sich äusserst leicht zu Farbstoffen [1]).

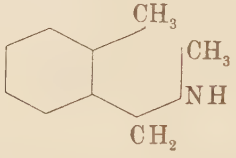
Die Farbsäure lässt sich durch Zinnsalz in salzsaurer Lösung leicht zersetzen. Man erhält p-Amidochinolintetrahydrür:



Weiterhin liess sich die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Sätze am Isochinolin beweisen. Dasselbe wird nach diesen durch Addition von vier Wasserstoffatomen



zu einem am Stickstoff alkylierten homologen Benzylamin, entsprechend der Formel:



Daraus ergibt sich, dass die grosse Aehnlichkeit der isomeren Chinoline in ihren Tetrahydrüren nicht mehr zum Vorschein kommt [2]). Dies zeigt sich besonders in der Unfähigkeit zur Farbstoffbildung beim Kuppeln mit Diazogebilden. Es entstehen mit diesen nur Diazoamidoverbindungen.

Bamberger schlägt vor [3]), diese tiefgreifenden Unterschiede zur Unterscheidung von Chinolin und Isochinolin zu verwenden.

Die mannigfachen Substitutionsderivate des Tetrahydrochinolins zeigen ganz die gleichen Erscheinungen wie dieses [4]); so reagiert Tetrahydro-p-Amidochinolin beispielsweise wie ein alkyliertes p-Phenylen-

[1]) Ebenda.
[2]) Hoogewerff und van Dorp, Recueil des trav. chim. **5**, 310.
[3]) Ann. d. Chem. **257**, 27.
[4]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 31.

diamin, ebenso Tetrahydro-m-Oxychinolin und Tetrahydro-ana-Oxychinolin wie alkylierte m-Amidophenole.

Auch durch seine Farbreaktionen erweist sich das oben erwähnte p-Amidochinolintetrahydrür als echtes Phenylendiamin, da es, mit salzsaurem Anilin zusammenoxydiert, die Indamin- und Saffraninreaktion gibt, sowie mit m-Phenylendiamin und Kaliumbichromat die Färbungen des „Tolylenblaus" und „Tolylenrots", mit Phenolen und Kaliumbichromat die Reaktion der Indoaniline und endlich mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid „Methylenblau" bildet. — Beim unhydrierten p-Amidochinolin ist von alledem nichts zu bemerken. Es ist eben noch kein Benzolabkömmling.

Auch die oben erwähnten Oxychinoline reagieren ebenso charakteristisch.

Lässt man auf Ana-Oxychinolin Phtalsäureanhydrid und Chlorzink im Schmelztiegel einwirken, so findet keinerlei Farbstoffbildung statt. Wiederholt man diesen Versuch mit Tetrahydro-ana-Oxychinolin, so erfolgt sofort — gerade wie bei den Amidophenolen — Rhodaminbildung. Dieses Tetrahydrochinolinrhodamin ist dem gewöhnlichen äusserst ähnlich. Meta-Oxychinolin reagiert in seinem Tetrahydrür genau so wie Ana-Oxychinolin. Auch hier wird ein Rhodamin gebildet, welches mit dem soeben beschriebenen die Eigenschaft teilt, Wolle und Seide zu färben.

Der Nachweis für die Benzolnatur der o-Chinolintetrahydrüre lag bereits in der Litteratur vor[1]).

Bamberger kommt infolge dieser eben entwickelten Gesetzmässigkeiten zu folgendem Schluss:

„Alle Tetrahydrochinoline sind echte, am Stickstoff alkylierte Aniline, deren Alkyl die — im allgemeinen unwesentliche — Eigenschaft ringförmiger Atomanordnung besitzt"[2]).

Oder anders ausgedrückt:

„Der Ring, welchem das Stickstoffatom angehört, hat nur die Form, nicht die wesentlichen Eigenschaften eines Pyridinringes. Er ist in Wirklichkeit eine ringförmig geschlossene Seitenkette"[3]).

Alicyclisch-aromatische Hydrierung.

Die Hydrierung binuklear substituierter Naphtalinderivate wurde bedingt durch den Umstand, dass bei der Behandlung des Naphtylen-

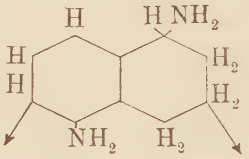
[1]) Fischer und Kohn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1040.

[2]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 28.

[3]) Bamberger, ebenda.

monamins mit Natrium in amylalkoholischer Lösung die Wasserstoffatome stets in den stickstofffreien Kern treten[1]), d. h. es ergab sich stets eine aromatische Hydrierung. Eine alicyclische Hydrierung wurde auf einem Umwege erreicht[2]), indem man 1,5-Naphtylendiamin hydrierte, dieses diazotierte, darauf in das Hydrazin überführte und in letzterem sodann den Hydrazinrest durch Wasserstoff ersetzte.

Das tetrahydrierte 1,5-Naphtylendiamin zeigt so interessante Eigenschaften, dass eine kurze Besprechung lohnen dürfte. Dieser Körper vereinigt nämlich in seinem Molekül die Eigenschaften der Benzol- und der Methanreihe.



Benzolreaktion Methanreaktion

Man kann nach Belieben die einen oder die anderen Eigenschaften zum Ausdruck bringen. Nimmt man spezifisch aliphatische Reaktionen mit der Base vor, so tritt die rechte Hälfte des Moleküls in Thätigkeit, während die linke neutral bleibt. Umgekehrt kommt bei spezifisch aromatischen Reaktionen der aromatische Charakter der linken Hälfte ausschliesslich zum Ausdruck, das heisst die linke Molekülhälfte tritt in Aktion, während die rechte unthätig bleibt. Endlich kann man bei allgemeinen der Benzol- und der Methanreihe gemeinsamen Reaktionen das gesamte Molekül wirken lassen.

Als Reaktionen der ersten Art ist z. B. anzusehen die starke Basizität des Körpers, der im stande ist, Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben und der auf Pflanzenfarbstoffe leicht einwirkt. Auch am Geruche ist er erkenntlich, zieht Kohlensäure aus der Luft mit Begierde an und verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur mit explosionsähnlicher Heftigkeit.

Zu Reaktionen der zweiten Art gehört vor allem die Fähigkeit, mit salpetriger Säure normale Diazokörper zu bilden und sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu kombinieren.

---

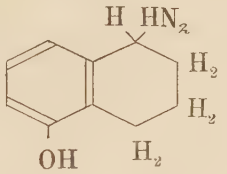
[1]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 774 und Bamberger und Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 943.

[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 944.

Feststellen lässt sich diese Verschiedenartigkeit der Funktionen leicht auf titrimetrischem Wege[1]).

Um endlich beide Ringsysteme gleichzeitig zur Reaktion zu bringen, eignet sich sehr gut Schwefelkohlenstoff. Im Gegensatz zu der Einwirkung dieses Reagens in der Kälte, wobei nur die alicyclische Gruppe unter Bildung eines Sulfocarbaminats in Mitleidenschaft gezogen wird, der aromatische Teil des Moleküls aber keine Veränderung erleidet, folglich auch die basische Gruppe desselben noch alle aromatischen Reaktionen gibt —, im Gegensatz hierzu führt Schwefelkohlenstoff in der Wärme und in alkoholischer Lösung 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin in einen neutralen Ditetrahydronaphtyldisulfoharnstoff über, also in einen Körper, welcher weder diazotierbar noch kombinierbar ist und bei dessen Aufbau sich daher auch beide Hälften des Moleküls beteiligt haben müssen[2]).

Noch in anderer Richtung sind die bisubstituierten Naphtaline interessant. Ihre alicyclischen Abkömmlinge nämlich bringen hauptsächlich — wenn z. B. NH_2- und OH-Gruppen gleichzeitig vorhanden sind — die basischen Eigenschaften der NH_2-Gruppe zum Ausdruck, während z. B. OH sich nur teilweise geltend macht. Das alicyclische Tetrahydroamidonaphtol z. B.



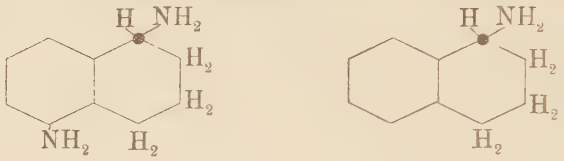
zeigt alle charakteristischen Eigenschaften einer Base — zugleich aber ist es auch ein Phenol[3]). Seine Hydroxylgruppe ist acetylierbar, Natrium zersetzt dasselbe unter Wasserstoffentwickelung, ferner lässt es sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einem sehr schönen Farbstoff kombinieren. Löslich in wässerigem Alkali — die am meisten charakteristische Eigenschaft eines echten Phenols — ist es jedoch nicht, weil der benachbarte alicyclische Komplex es daran verhindert. Auch auf Derivate des Tetrahydro-Amidonaphtols dehnt sich die Wirkung noch aus, z. B. auf die obenerwähnte Farbsäure, deren Basizität allerdings so

---

[1]) Bamberger und Bammann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 952.
[2]) Ebenda 953.
[3]) Ebenda 954.

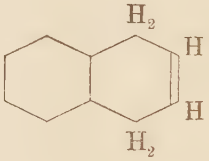
abgeschwächt ist, dass ihre Salze bereits durch Wasser zersetzt werden.

Erwähnt sei, dass das alicyclische 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Da die Base inaktiv ist, wurde von Bamberger ihre Spaltung versucht und auch vermittelst des sauren weinsauren Salzes erreicht. Auch das alicyclische Tetrahydro-α-Naphtylamin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom [1]).



Dihydronaphtalin.

Eines interessanten Körpers muss an dieser Stelle noch Erwähnung gethan werden — des Dihydronaphtalins. Nach den Untersuchungen von Bamberger und Lodter [2]) ist dasselbe nämlich ein vollkommenes ringförmiges Analogon des Aethylens, welchem folgende Konstitution zukommt:



In diesem Körper nehmen die addierten Wasserstoffatome also die p-Stellung ein, wie sich unzweideutig aus dem Verlaufe der Oxydation ergibt, welche nach Durchlaufen mehrerer Zwischenstadien Orthophenylendiessigsäure liefert [3]).

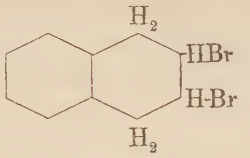
Man hat es also mit einem ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoff zu thun, der — nach dem in den vorhergehenden Kapiteln Gesagtem — zu Additionsreaktionen neigen muss. In der That entsteht bei der Bromierung ein Orthodihydronaphtalindibromid,

---

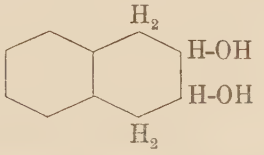
[1]) Wegen Substanzmangels wurde es jedoch nicht näher untersucht. Näheres vergl. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 291.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1833 und Ann. d. Chem. **288**, 74—133.

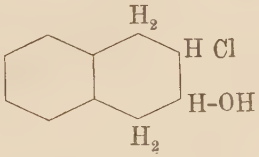
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1835.



welches unter Einwirkung von Kaliumcarbonat leicht in ein Orthohydronaphtylenglykol



übergeht. Letzteres zeigt — unter Berücksichtigung der Molekulargrösse natürlich — eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glykol. Mit erhitztem Salzsäuregas kann man eine Hydr-



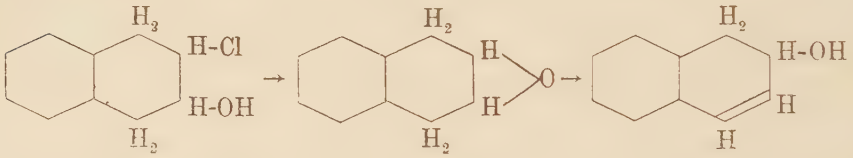
oxylgruppe, ebenso wie beim Aethylenglykol, gegen ein Chloratom austauschen. Tetrahydronaphtylenchlorhydrin ist ein Körper, der ebenfalls wieder die grösste Aehnlichkeit mit Glykolchlorhydrin aufweist — besonders im Verhalten gegen Alkalien, welche, je nach ihrer Natur und nach den Bedingungen, unter welchen man sie einwirken lässt, folgende Substanzen daraus zu erzeugen vermögen[1]): Tetrahydronaphtylenoxyd, Dihydro-β-Naphtol, Tetrahydronaphtylenorthoglykol, Tetrahydronaphtylen-m-Glykol, Ketotetrahydronaphtalin, Naphtalin.

Am interessantesten dürfte wohl von diesen Körpern das Tetrahydronaphtylenoxyd sein, als erstes alicyclisches Analogon des Aethylenoxyds. Allerdings erinnert es an letzteres mehr in chemischer, als in physikalischer Beziehung, jedoch dürfte die bedeutende Differenz in der Molekulargrösse hierfür eine ausreichende Erklärung liefern. Die Existenzfähigkeit dieses Oxydes — dem der eigenartige Spannungszustand des Sauerstoffatomes die charakteristische Eigenschaft verleiht, verschiedenartige Atome und Radikale additionell aufzunehmen —

[1]) Ebenda 1835 und 36.

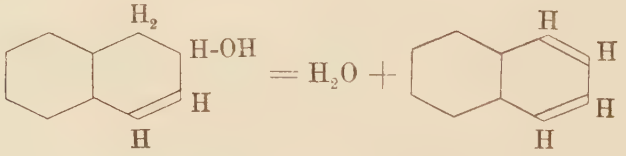
steht keineswegs im Widerspruch mit dem „Kékuléschen Satz". Es zeigt sich vielmehr wiederum hierin der tiefgreifende Unterschied zwischen hydrierten und nichthydrierten Ringsystemen. Additionell verbindet sich das Naphtylenoxyd nicht nur mit Chlor- und Bromwasserstoff oder Wasser, sondern auch mit den verschiedenartigsten organischen Basen unter Erzeugung alicyclischer Alkine[1]), wie Dimethyltetrahydronaphtylalkin, Diäthyltetrahydronaphtylalkin, Piperidyltetrahydronaphtylalkin, Trimethyl-Oxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd.

Wird Tetrahydronaphtylenchlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis ausgesetzt, so lagert sich das zunächst gebildete Dihydronaphtylenoxyd in das isomere Dihydronaphtol um.

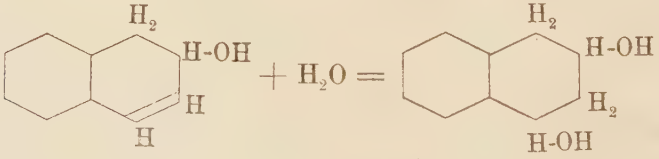


Letzteres hat den Charakter eines ungesättigten alicyclischen Alkohols[2]).

Am meisten charakteristisch ist für das Dihydronaphtol die Eigenschaft, dass es so leicht in Naphtalin übergeht. Einige Tropfen Mineralsäure sind schon im stande, in seiner wässerigen Lösung diesen Uebergang zu bewirken, ein Umstand, den man gut zur Erkennung geringer Mengen Dihydronaphtalins benützen kann. Wie letzteres die Elemente des Wassers abspaltet,



so nimmt es auch leicht dieselben additionell auf.



[1]) Ebenda 1837 und 38.
[2]) Ebenda 1839.

„Man erkennt, wie das alicyclisch ungesättigte — ‚gemischte' — System bestrebt ist, in die Grenzform, entweder des zentrischen — ‚gänzlich ungesättigten' — oder des paraffinen — ‚gesättigten' — Zustandes überzugehen" [1]).

Das Tetrahydronaphtylen-m-Glykol entstand auch regelmässig bei der Oxydation des Dihydronaphtols mit Kaliumpermanganat (neben einer noch zu nennenden Säure).

Ebenso wie die Elemente des Wassers an Dihydronaphtol addiert werden können, lassen sich Bromatome einführen.

Mit Kaliumpermanganat wird Dihydronaphtol zu einer einbasischen Laktonsäure oxydiert, welche von Bamberger und Lodter „Dihydroisocumarincarbonsäure" genannt wurde [2]).

Dieselbe wird von Jodwasserstoff und Phosphor zu Orthocarbonhydrozimmtsäure reduziert.

Diese nahen Beziehungen zur Carbonhydrozimmtsäure, sowie die Laktonnatur der Säure haben im Verein mit der von genannten Forschern ermöglichten Darstellung aus Isocumarincarbonsäure mit Natriumamalgam die Konstitution der Dihydroisocumarincarbonsäure bedingt [3]).

„Ueber die Natur der Isocumarincarbonsäure aber kann kein Zweifel bestehen, nachdem dieselbe kürzlich in Isocarbostyrylcarbonsäure und Isochinolin übergeführt worden ist."

„Auf diese Weise sind die Beziehungen zwischen Naphtalin und Isochinolin von neuem — diesmal unter Vermittelung des Naphtalindihydrürs — experimentell dargelegt. Der Zufall wollte, dass sich hier zwei voneinander unabhängige und gleichzeitig ausgeführte Untersuchungen — die über β-Naphtochinon [4]) und die über Dihydronaphtalin — begegneten ohne dass diese Begegnung beabsichtigt oder auch nur erwartet worden wäre [5]).

Hydrierung tricyclischer Systeme.

Die Hydrierung tricyclischer Systeme erfolgt nach den gleichen Gesetzen, wie die im vorhergehenden Abschnitt besprochene bicyclischer Systeme.

---

[1]) Ebenda 1840.

[2]) Ebenda 1841.

[3]) Ebenda 1842.

[4]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 888 und 1138; vergl. auch Zinke ebenda 1493.

[5]) Ebenda 1842; vergl. auch die Uebersichtstabelle p. 1843.

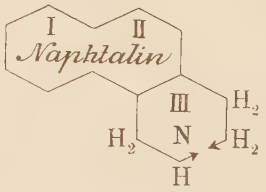
Das zu Gebote stehende Material ist zwar wesentlich kleiner, da die Hauptvertreter der „Dreiringe“ Anthracen und Phenanthren nicht in Betracht kommen. Denn ersteres nimmt nur zwei Atome Wasserstoff auf[1]), letzteres zwar bis vier, aber es war nicht möglich, den Ort des Eintrittes derselben zu bestimmen[2]).

Diese Schwierigkeit lenkte die Aufmerksamkeit Bambergers auf die — im Bau dem Phenanthren gleichen — Naphtochinoline, deren Studium mit voller Sicherheit „die Feststellung des Gesetzes ergab, welches die Hydrierung tricyclischer Systeme regelt; dasselbe entspricht dem der bicyclischen aufs Genaueste.“

Legt man den Betrachtungen folgendes Schema

zu Grunde, in welchem das in dem Kern III geschriebene N den sogenannten Pyridinring bezeichnen soll, und zwar kann N sowohl in α- wie in β-Stellung stehen, so ergibt sich folgendes:

Die in zwei leicht voneinander trennbare Phasen zu zerlegende Hydrierung ermöglicht zunächst vermittelst Zinn und Salzsäure den Eintritt von vier Wasserstoffaddenden, welche unter allen Umständen in das stickstoffhaltende System gehen,



dasselbe erwirbt infolgedessen die Funktionen einer alicyclischen Seitenkette, während das nicht hydrierte Doppelsystem zum Naphtalin wird[3]).

Es liegt also eine vollkommene Analogie mit der früher erörter-

---

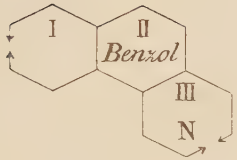
[1]) Bamberger und Kitschelt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1565.
[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2463.
[3]) Ebenda.

ten Hydrierung bicyclischer Systeme vor; man muss die Tetrahydronaphtochinoline daher als alkylierte Naphtylamine ansehen.

Wird nun die Hydrierung mittels Natrium und Amylalkohol fortgesetzt, so treten abermals vier Wasserstoffaddenden ein. Da dieselben nun entweder in Ring I oder in Ring II treten können [1]), das heisst entweder aromatische oder alicyclische Hydrierung stattfindet, so ergibt sich, dass die Octohydronaphtochinoline in ihren Funktionen aromatische oder alicyclische Benzolabkömmlinge sind:

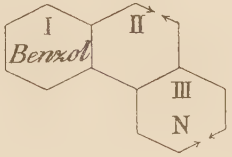
Tetrahydrür

I.



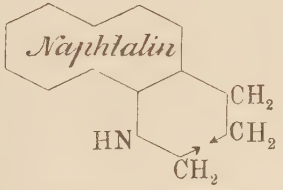
ar-Octohydrür

II.



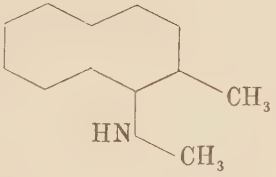
ac-Octohydrür

Die Stellung des Stickstoffatomes ist natürlich massgebend für die Konstitution der Tetra- und Octohydrüre, da die Naphtochinoline je nachdem α- oder β-alkylierte Naphtylamine darstellen, wie dies nachstehende Schemate verdeutlichen sollen:



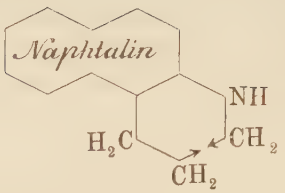
Tetrahydro-α-Naphtochinolin

analog



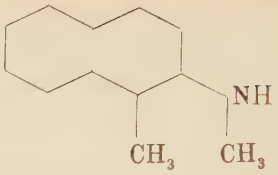
β-Methyl-α-Methylnaphtylamin

[1]) Und zwar nach den gleichen Gesetzmässigkeiten, wie beim Naphtalin und Chinolin, das heisst der in α-Stellung stehende Stickstoffkomplex erzeugt nur aromatische Octohydrüre, der in β-Stellung befindliche Gemenge der alicyclischen und aromatischen Isomeren. Bamberger u. Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2482.



Tetrahydro-β-Naphtochinolin

analog

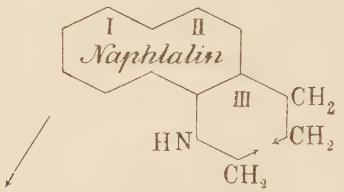


α-Methyl-β-Methylnaphtylamin

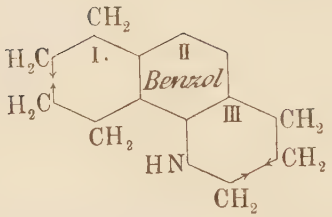
Für die Beurteilung der Konstitution von Octohydrüren kommt noch der Ort der in zweiter Phase aufgenommenen Wasserstoffaddenden hinzu.

Im Falle der aromatischen Octohydrierung ergeben sich trisubstituierte Aniline, deren Substituenten in der α-Reihe die o-, o-, m-Stellung und in der β-Reihe die o-, m-, p-Stellung zum Stickstoffatom einnehmen:

I. α.

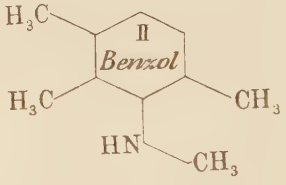


Tetrahydro-α-Naphtochinolin



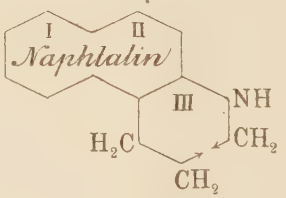
ar-Octohydro-α-Naphtochinolin

analog

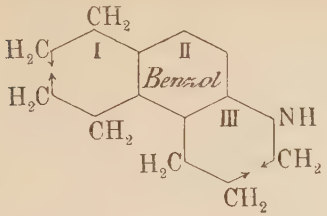


o-, o-, m-trimethyliertes Methylanilin

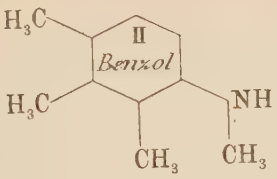
I. β.



Tetrahydro-β-Naphtochinolin



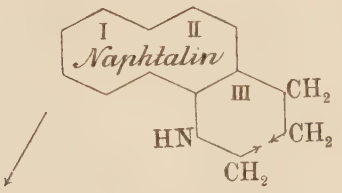
analog



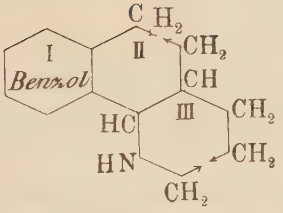
ar-Octohydro-β-Naphtochinolin o-, m-, p-trimethyliertes Methylanilin

Für die alicyclische Octohydrierung ergeben sich in der α-Reihe Körper, welche die Funktionen alkylierter Benzylamine und in der β-Reihe solche, welche die Funktionen alkylierter Benzylalkylamine aufweisen.

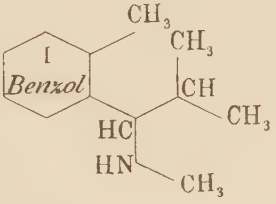
II. α.



Tetrahydro-α-Naphtochinolin

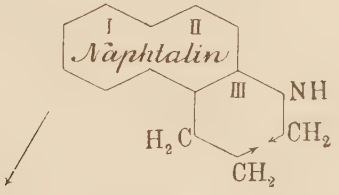


analog

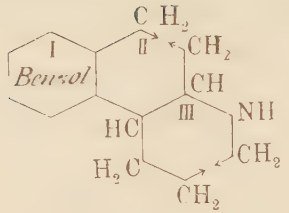


ac-Octohydro-α-Naphtochinolin

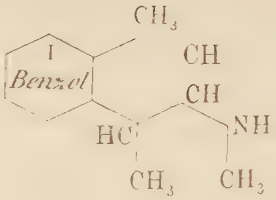
II. β.



Tetrahydro-β-Naphtochinolin

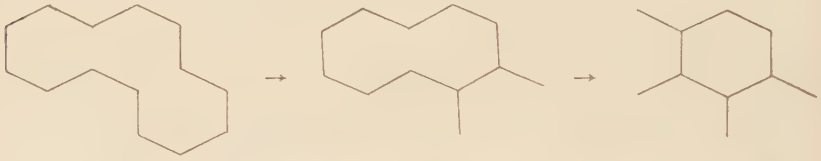


analog



ac-Octohydro-β-Naphtochinolin

„Dass die Funktionen eines tricyclischen Systems bei schrittweiser Hydrierung zunächst in diejenigen eines bicyclischen Systems (Tetrahydrierung), dann in diejenigen eines monocyclischen übergehen (Octohydrierung), dass also nacheinander die Phasen



durchlaufen werden, kann durch folgenden Versuch in eleganter Weise demonstriert werden.

„Man bereite wässerige Lösung der Chlorhydrate von:

1. β-Naphtochinolin,
2. β-Naphtochinolintetrahydrür,
3. β-Naphtochinolin-ar-Octohydrür

und versetze dieselben mit Diazobenzolsulfosäure.

Das Naphtochinolin reagiert gar nicht; es verhält sich wie ein tricyclisches System ohne Substituenten.

Das Tetrahydrür reagiert wie eine Naphtalinbase [1]); es scheidet eine Diazoamidoverbindung in Form einer gelblichen Emulsion aus.

Das aromatische Octohydrür reagiert wie eine Benzolbase; es sondert eine Amidoazoverbindung in dunkelbraunvioletten Flocken ab.

Man kann demnach folgende Hydrobasen in Kategorien ordnen:

I.

Es verhalten sich wie Naphtylamine:

α- und β-Py-Tetrahydronaphtochinolin und β-Py-Tetrahydronaphtochinaldin.

---

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 32.

II.

Es verhalten sich wie Aniline:

aromatisches α- und β-Octohydronaphtochinolin, aromatisches α- und β-Tetrahydronaphtylamin, inkl. der tetrahydrierten Diamine, sämtliche Tetrahydrochinoline.

III.

Es verhalten sich wie Methylamine:

alicyclisches β-Octohydronaphtochinolin und Naphtochinaldin, alicyclisches α- und β-Tetrahydronaphtylamin, inkl. der tetrahydrierten Diamine, Dekahydrochinolin."

Das Verhalten der Hydroderivate des Chinolins und seiner Homologen gegen Diazoverbindungen, hochinteressant, weil darin der allmähliche Uebergang von den Funktionen eines tricyclischen Systems zu denen eines bi- und monocyclischen so sehr klar hervortritt, ist am besten geeignet, die oben entwickelten diesbezüglichen Theorien zu stützen.

„Die nicht hydrierten Basen verhalten sich gegen Diazoverbindungen indifferent[1]). Von den hydrierten reagieren unter Farbstoffbildung.

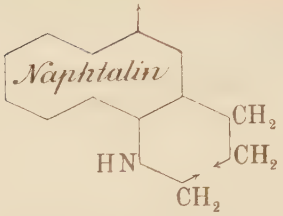
Py-Tetrahydro-α-Naphtochinolin,
ar-Octohydro-α-Naphtochinolin,
ar-Octohydro-β-Naphtochinolin,
ar-Octohydro-β-Naphtochinaldin,

während keine Farbkomponenten sind

Py-Tetrahydro-β-Naphtochinolin,
Py-Tetrahydro-β-Naphtochinaldin,
ac-Octohydro-β-Naphtochinolin,
ac-Octohydro-β-Naphtochinaldin,
Di-B-Tetrahydro-α-Naphtochinolin.
Warum?"

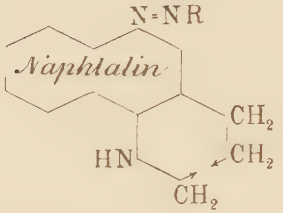
Nach der oben erwähnten Thatsache[2]) nehmen α-substituierte Naphtylamine den Diazorest in der p-Stellung des gleichen Kernes auf. Py-Tetrahydronaphtochinolin ist nun nach den erörterten Theorien Bambergers ein solches α-Naphtylamin,

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 33.
[2]) p. 91.

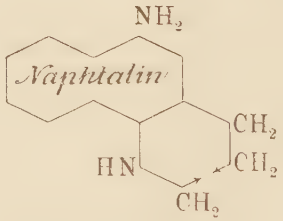


[1])

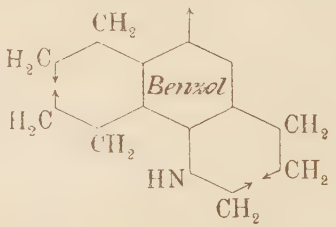
folglich kann es den Diazorest aufnehmen. Der entstandene Azofarbstoff,



welcher sich auch bei Ausschluss von freien Mineralsäuren bildet [2]), liefert bei der Reduktion ein in freiem Zustande unbeständiges Diamin von folgender Formel



welches die Funktionen eines p-Naphtylendiamins zeigt und ein Analogon des p-Amidotetrahydro-Naphtochinolins ist [3]).

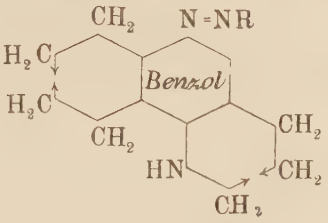


[1]) Der Pfeil bezeichnet den für den Diazosubstituenten in Frage kommenden Ort.

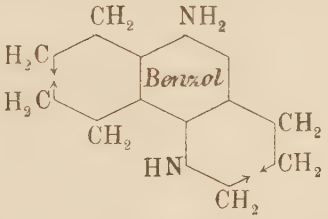
[2]) Bei Gegenwart von Natriumacetat.

[3]) Bamberger und Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2473.

Dasselbe gilt vom aromatisch hydrierten Octohydro-α-Naphtochinolin, welches als o-, o-, m-substituiertes Alkylanilin anzusehen ist. Da auch hier die p-Stellung frei ist, kann es Azofarbstoffe bilden

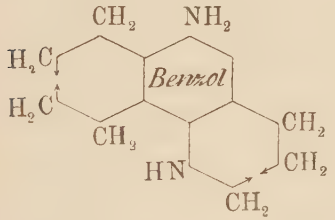


und durch Reduktion in das entsprechende Diamin übergeführt werden.

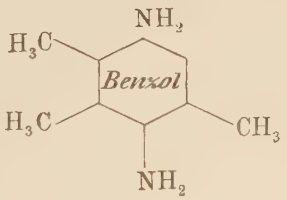


ar-p-Amidooctohydro-α-Naphtochinolin

Letzteres zeigt nun zwar in seinem Verhalten gegen α-Naphtolkalium, Chlorkalk, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, Anilin und Amidoazobenzol die Eigenschaften eines p-Phenylendiamins, entbehrt aber die Fähigkeit zur Indamin- und Saffraninbildung [1]). Dieser Umstand ist jedoch lediglich dem Einfluss der alicyclischen Seitenketten zuzuschreiben, wie ein Vergleich mit dem 1-, 2-, 4-Trimethyl-p-Phenylendiamin ergab [2]).



analog



Die Oxydation des aromatischen Octohydro-α-Naphtochinolins ermöglichte unter gewissen Bedingungen die Entfernung der additio-

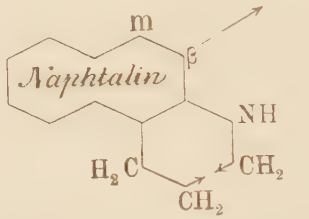
[1]) Bamberger und Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem Ges. 24, 2492.

[2]) Bamberger und Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2483 und Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1645.

nellen Wasserstoffatome des Pyridinkernes. Das entstehende B-Tetrahydro-α-Naphtochinolin polymerisiert sich spontan zu einem Di-B-Tetrahydro-α-Naphtochinolin.

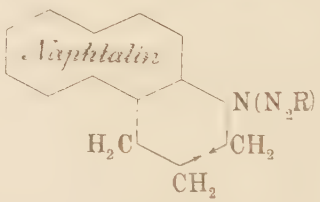
„Die Base ist ein vierfach alkyliertes Dichinolin, also nicht mehr ein Abkömmling des Naphtylamins oder Anilins, wie die vorher genannten Hydrüre des α-Naphtochinolins. Man durfte bei ihr also die Fähigkeit zur Farbkombination ebensowenig erwarten, wie beim Chinolin oder Dichinolin. In der That fehlte ihr dieselbe, obwohl auch hier das zum Stickstoff in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom noch vorhanden ist“ [1]).

Das Verhalten der hydrierten β-Naphtochinoline und ihrer Homologen gegen Diazokörper ist etwas anders wie das der eben besprochenen Isomeren der α-Reihe. Nach dem oben citierten Gesetz vermögen β-substituierte Naphtylamine einen Diazorest nur in die benachbarte α-, nicht in die β-Stellung aufzunehmen, da eine freie α-Stellung im Tetrahydro-β-Naphtochinolin nicht vorhanden ist



und ebensowenig die p-Stellung. Nur die β- (und auch die m-) Stellung ist frei, aber nach den „Gesetzen der Naphtalingruppe“ [2]) dem Eintritt von Substituenten verschlossen.

Nur bei gewissen Bedingungen vermögen Diazoamidoverbindungen durch Ersatz des Imidwasserstoffs zu entstehen.

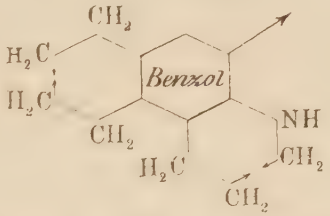


[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 35, und Bamberger und Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2493.

[2]) Lellmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3154; ferner Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 33, und Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2643.

Für das Tetrahydro-β-Naphtochinaldin gilt ganz das Gleiche.

„Um so bemerkenswerter ist die Wirkung fortgesetzter Hydrierung. Führt man nämlich auch in das nicht substituierte System noch vier Wasserstoffatome ein, so dass ein Körper von der Formel



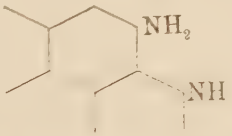
entsteht, so hat dadurch die Base die Eigenschaft einer Farbkomponente erlangt."

Weshalb?

Octohydro-β-Naphtochinolin ist Benzolderivat geworden, in welchem nun der im Tetrahydrür (Naphtalinderivat) als β-Stellung fungierende Ort α-Stellung geworden ist. Da im Anilin jeder freie Orthopunkt substituierbar ist, so musste ein Orthofarbstoff entstehen. Derselbe wurde nachgewiesen

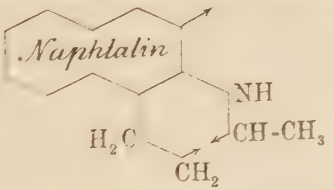
1. durch die Nölting-Wittsche Reaktion[1]): Entstehung grüner Salze in alkoholischer roter Lösung auf Zusatz starker Säuren;

2. durch das bei der Reduktion entstehende Orthodiamin[2]),



welches als Analogon eines monocyclischen tetrasubstituierten o-Phenylendiamins zu betrachten ist.

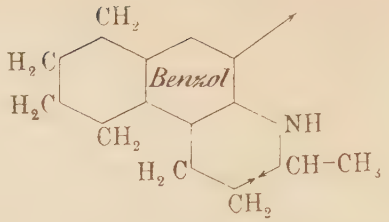
Aus den eben entwickelten Gründen muss auch aromatisches Tetrahydro-β-Naphtochinaldin unfähig zur Farbstoffbildung sein.



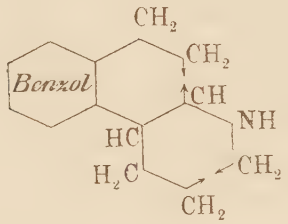
während sein Octohydrür eine Farbkomponente ist.

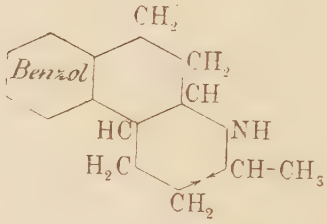
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 79.

[2]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2651.



Die alicyclischen Octohydrüre des Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins





sind, wie schon ihre Formeln zeigen, in keiner Weise der Farbstoffbildung zugänglich [1]), sondern nur im stande, mit Diazokörpern Diazoamidoverbindungen zu liefern.

Letztere Verbindungen sind den aus alicyclischen Naphtylaminen erhaltenen ungemein ähnlich [2]).

Technik der Hydrierung.

Die Reduktion der Substitutionsprodukte des Naphtalins und Chinolins erfolgte in den meisten Fällen vermittelst der sogenannten „Natriumalkoholatmethode“ [3]). Bamberger modifizierte diese Methode in der ersten Zeit seiner Hydrierungsarbeiten dahin, dass er eine kochende amylalkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz in kontinuierlichem Strahl zur Gesammtmenge des in Reaktion befindlichen Natriums hinzufliessen liess. Die Reaktion fand in geräumigen

---

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 38, und Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2652 und Bamberger und Strasser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2669.

[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1112 und Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1302.

[3]) Geschichtliches oben im Kapitel über die Einhornschen Hydrierungsarbeiten.

mit Kühler versehenem Kolben statt. Das Natrium war in kleine Scheibchen geschnitten. Die Temperatur wurde bis zum Verschwinden des Natriums bei der Siedetemperatur des Amylalkohols gehalten. Unter diesen Bedingungen gelang es stets, vier Atome Wasserstoff in den zu reduzierenden Körper einzuführen[1]). Diese Zahl wurde auch bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Natrium nicht überschritten[2]).

Die Reduktion in äthylalkoholischer Lösung erwies sich meist wegen zu geringer Ausbeute als unpraktisch. Nur in gewissen Fällen, wo die Siedetemperatur desselben ausreichte, z. B. bei der Hydrierung des Naphtalins, wurde Aethylalkohol angewendet[3]).

Die Mengenverhältnisse von Alkohol und Natrium richten sich nach der jeweiligen Substanz und finden sich überall in den betreffenden Teilen der Bamberger schen Arbeiten angegeben.

Vor der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor verdient die eben beschriebene Methode wegen ihrer leichteren Ausführbarkeit — weil man grössere Mengen auf einmal in Arbeit nehmen und in offenen Gefässen arbeiten kann — jedenfalls den Vorzug. Nur in gewissen noch näher zu bezeichnenden Fällen muss man die erstere anwenden. Mitunter z. B. beim Reten, Diphenyl etc., versagt das Jodwasserstoffverfahren sogar ganz, während es unschwer gelingt, mittels Natrium und Amylalkohol diesen Körpern Wasserstoff zuzuführen[4]).

Allerdings muss betont werden, dass für die Erreichung höherer Hydrierungsstufen, sowie bei einkernigen Substanzen diese Methode versagt[5]).

Von den verschiedenen Kohlenwasserstoffen, welche hydriert wurden, gelang es z. B. unter den beschriebenen Bedingungen folgende Hydrierungsstufen zu erzielen:

Diphenyl . .	Tetrahydro-Diphenyl,
Naphtalin . .	Dihydro-Naphtalin,
Anthracen . .	Dihydro-Anthracen,

---

[1]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2916.

[2]) Bamberger und Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 946.

[3]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3075, Fussnote.

[4]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3074.

[5]) Ebenda.

Phenanthren .	Tetrahydro-Phenanthren,
Acenaphten .	Tetrahydro-Acenaphten,
Reten . . .	Tetrahydro-Reten.

Ferner wurden Basen der Naphtalin-, Chinolin-, Pyridin-, Benzolreihe, auch eine aliphatische Base, das α-Naphtobenzylamin, in gleicher Weise behandelt[1]).

Die Anwendung hochmolekularer Alkohole hat sich in keiner Weise bewährt, ebensowenig die von Phenol, Glycerin, Gemischen von Amylalkohol und Vaselin etc. und Valeriansäure[2]).

Versuche, welche Bamberger anstellte, um die Grösse der Ausbeute in ihrer Abhängigkeit von der Art der Ausführung des Reduktionsprozesses festzustellen, führten dazu, die Eingangs erwähnte Modifikation der Alkoholatmethode in gewissen Fällen wieder fallen zu lassen. Diese Versuche ergaben zunächst, dass Amylalkohol deshalb eine bessere Ausbeute wie Aethylalkohol bewirkt, weil er höher siedet[3]). Dass ferner das Eintragen von Natrium in die kochende alkoholische Lösung, und zwar weil das Natrium langsamer angegriffen wird, dem umgekehrten Verfahren meist vorzuziehen sei. Nur in Fällen, in welchen der entstandene Hydrokörper zu unbeständig ist, um ein längeres Erhitzen auf 130° zu vertragen, empfiehlt es sich, die siedende alkoholische Lösung zur Gesammtmenge des Natriums zufliessen zu lassen. In jedem Fall muss man gegen Ende der Operation, wenn die Reaktion träge wird, Amylalkohol zufliessen lassen[4]).

Für die Darstellung der Tetrahydroderivate des Chinolins empfiehlt Bamberger[5]) als geeignetste Darstellungsmethode die von Königs angegebene und von J. Ziegler verbesserte Reduktion mit Zinn und Salzsäure[6]).

Aus dem Tetrahydrür lässt sich das Dekahydrür mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor darstellen[7]). Das neben Dekahydrochinolin meist gefundene Hexahydrochinolin bildet sich nicht im Eisenschmelz-

---

[1]) Ebenda, näheres vergl. Lodter, Inaugural-Dissertation. München 1887.

[2]) Bamberger und Müllller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1123.

[3]) Ebenda 1124.

[4]) Bamberger und Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 944, Fussnote.

[5]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1142.

[6]) Ziegler, Ueber molekulare Umlagerungen in der Chinolinreihe. Erlangen 1888.

[7]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1143.

rohr, sondern erst sekundär bei der Behandlung des Dijoddekahydrochinolins mit Alkali[1]).

Welche Schwierigkeiten die Dekahydrierung mit sich bringt[2]), ergibt sich am besten daraus, dass 550 Glasröhren mit 2800 g Tetrahydrochinolinchlorhydrat und 11 kg bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure von Bamberger im Verlauf seiner Hydrierungsarbeiten verwendet werden mussten.

Durch Amylalkohol und Natrium erleidet Tetrahydrochinolin gar keine Veränderung[3]).

Bei tricyclischen Systemen vollzieht sich die Hydrierung in zwei leicht voneinander trennbaren Phasen. Die erste Operation, welche die Einführung von vier Wasserstoffaddenden bezweckt, erfolgt mittels Zinn und Salzsäure. Die zweite Operation, welche die abermalige Einführung von vier Addenden, also die Ueberführung von Tetrahydrüren in Octohydrüre bewirken will, geschieht durch Natrium und Amylalkohol[4]).

Die Weiterverarbeitung[5]) und Reindarstellung der Hydrobasen erfolgt in der Weise, dass man nach Beendigung des Reduktionsprozesses — ca. 30 Minuten — die amylalkoholische Lösung mit Salzsäure ansäuert — bis zur sauren Reaktion — und mit überschüssiger Natronlauge ausfällt, mit Aether verdünnt und einen mit Wasserdampf gesättigten Kohlensäurestrom — unter gleichzeitiger Kühlung, da die Carbonatbildung von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet ist — durch die ätherische Lösung sendet. Diese Kohlensäuremethode gründet sich darauf, dass die Hydrobase basischer ist wie ihre nicht hydrierte Muttersubstanz und auf diese Weise leicht von kleinen — stets zurückbleibenden — Mengen derselben zu trennen ist. In gleicher Weise[6]) kann man auch aus Gemengen aromatisch und alicyclisch hydrierter Basen das stärker basische alicyclische Derivat von ersterem trennen. Die Trennung ist in jedem Falle fast quantitativ.

---

[1]) Bamberger und Williamson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1459; Bamberger und Tietze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1478.

[2]) Fussnote ebenda.

[3]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 353.

[4]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2463.

[5]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 851.

[6]) Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1295.

Bei dem Jodwasserstoffsäureverfahren erfolgt die Weiterverarbeitung des Hydrokörpers ohne Anwendung von Kohlensäure[1].

Das Bromverfahren zur Ermittelung des Ortes der additionellen Wasserstoffatome, welches sich, wie früher erörtert[2], auf die Addition und nachherige Wiederabspaltung von Brom gründet, geschieht in nachstehender Weise[3].

„Eine Probe des fraglichen Hydrokörpers wird in Chloroform gelöst[4] und mit einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform, 1 Molekül Hydrokörper auf 1 Molekül Brom, tropfenweise unter Eiskühlung versetzt[5]. Verschwindet die Farbe des Halogens und scheidet der in absolutem Alkohol gelöste und zur Entfernung des anhaftenden Broms mit schwefliger Säure behandelte Verdunstungsrückstand beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Kaliumbromid ab, so ist damit die hydrierte Substanz als partiell hydrierte erkannt, zwar nicht mit Sicherheit, denn auch andere zeigen bisweilen das nämliche Verhalten, wohl aber macht das Ausbleiben der fraglichen Reaktion die Zugehörigkeit zu jener Gruppe sehr unwahrscheinlich."

Zum Zwecke der Oxydation wird die hydrierte Substanz in natriumkarbonathaltigem Wasser suspendiert und mit einer 4%igen Lösung von Kaliumpermanganat — und zwar unter Kühlung, da die Oxydation eine Erwärmung bewirkt — in kleinen Portionen versetzt, derart, dass die neue Portion erst erfolgt, wenn die vorhergehende vollständig verbraucht ist. Das vom Braunstein abfiltrierte und in entsprechender Weise behandelte Filtrat wird schliesslich — je nachdem Base oder Nichtbase vorliegt — gefällt, getrocknet und analysiert[6].

Konstitution des Naphtalins.

Die Diskussion der eben erörterten Thatsachen bedingt notwendig die Frage: „Welche Formel des Naphtalins ist am besten geeignet,

---

[1] Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1144.

[2] Einleitung dieses Teiles der Abhandlung.

[3] Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 838.

[4] Ist derselbe in diesem unlöslich, so muss das Verfahren natürlich in geeigneter Weise modifiziert werden, ebenda 839, vergl. auch Fussnote 2 daselbst.

[5] Ebenda und Bamberger und Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1119.

[6] Ebenda.

den bei den Hydroverbindungen gefundenen Thatsachen Rechnung zu tragen?“

Zu dem Ende stellte Bamberger die gebräuchlichsten Naphtalinformen nebeneinander. Es sind zunächst zwei Typen zu unterscheiden. Eine symmetrische und eine unsymmetrische. Zur ersteren gehören die Formeln von

Gräbe-Erlenmeyer

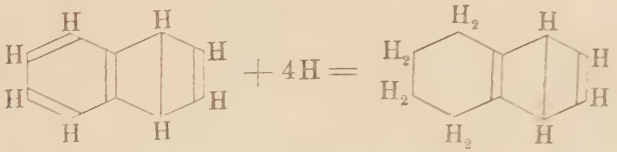
Berthelot-Ballo

Diese von Reverdin und Nölting eifrig diskutierten und verteidigten[1]) Formeln genügen jedoch nicht den von Bamberger gestellten Forderungen, weil sie im Widerspruch stehen mit den Erfahrungen, welche er bei der alicyclischen und aromatischen Hydrierung machte. Denn diese ergaben ja, dass erst infolge der asymmetrischen Tetrahydrierung der nicht hydrierte Kern zum Benzol wird. Da auch andere Thatsachen gegen eine symmetrische Anordnung, wie sie in obigen Formeln zum Ausdruck kam, zu sprechen schienen, hatten Wreden[2]) und später Claus[3]) asymmetrische Formeln aufgestellt:

Wreden

Claus

Diese Formeln erklären die Addition von Wasserstoff, wenn man annimmt, dass der Eintritt der Wasserstoffatome in den hier links geschriebenen Ring stattfindet:



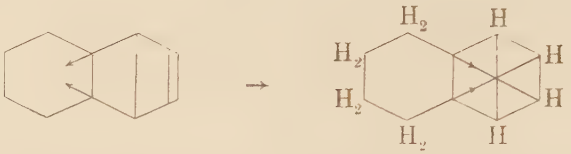
Die infolge der Wasserstoffaufnahme disponibler (mit 1 und 2 bezeichneten) Valenzen müssten sich dann dadurch absättigen, dass sie

[1]) Reverdin und Nölting, Sur la Constitution de la Naphtaline et ses dérivés, Mulhouse 1888, p. 14.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 590.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1405.

die zwei, im unhydrierten Ringe befindlichen, gegenüberliegenden Valenzen anziehen:



Für die Aboxydation würde sich das Gleiche ergeben, das heisst in beiden Fällen entsteht der Benzolring erst infolge der Veränderung, welche das benachbarte System erleidet.

Nun nehmen aber, unter den von Bamberger vorgeschriebenen Bedingungen [1]), Naphtalinderivate immer nur vier Wasserstoffatome auf, und zwar sowohl in den einen wie in den anderen Kern, ac- und ar-Hydrierung. Die beiden obengenannten Formeln (von Wreden und Claus) tragen diesem Umstande nicht Rechnung, auch ist ein Grund, weshalb ein „präexistierender Benzolkern" allein geeignet sein soll, Addenden aufzunehmen, um so weniger ersichtlich, als wiederholt nachgewiesen wurde [2]), dass einkernige Basen und Phenole, wie Anilin, Diphenylamin, Pseudocumidin, Phenol, Carvacrol etc., im Gegensatz zu den mehrkernigen der Wasserstoffaddition äusserst schwer unter den von Bamberger gewählten Umständen fast gar nicht zugänglich sind. Demnach folgerte Bamberger, dass auch die beiden letztgenannten Formeln zur Erklärung der erörterten Reaktion nicht genügen.

Der von Bamberger aufgestellte erste Hauptsatz [3]) besagt ferner, dass der von der Hydrierung nicht berührte Kern aus einem „benzolähnlichen" zu einem „benzolidentischen" Gebilde werde. Der zweite und dritte Hauptsatz besagen, dass das an der Hydrierung aktiv beteiligte System eine noch viel energischere Funktionsänderung erleide, indem es die Eigenschaften einer offenen aliphatischen Seitenkette übernehme.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass weder die besprochenen symmetrischen, noch die asymmetrischen Formeln genügend sind, dass auf beiden Seiten keine strengen Beweise erbracht wurden.

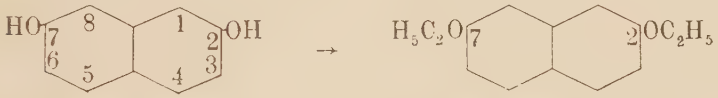
Bamberger versuchte deshalb eine neue Formel aufzustellen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1310.
[2]) Ebenda.
[3]) p. 83.

und glaubte sich hauptsächlich aus zwei Gründen für eine symmetrische Formel entscheiden zu müssen[1]).

Der erste Grund war: dass die Zahl „Zwei" der Monosubstitutionsprodukte niemals überschritten worden ist; der zweite Grund: das Verhalten des binuclearen Dioxynaphtalins[2]), welches nämlich sehr leicht (beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure) in den Diäthyläther übergeführt werden kann[3]).



2,7-Dioxynaphtalin — 2,7-Naphtalindiäthyläther

Welche Bedingungen hatte nun diese neue Formel zu erfüllen? „Dieselbe musste erklären:

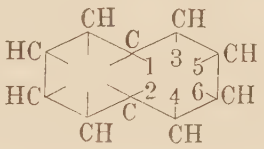
1. dass das Molekül des Naphtalins symmetrisch ist,

2. dass von den zwei Kohlenstoffsystemen, aus denen sich dasselbe zusammensetzt, das eine und als Folge von Satz I auch das andere kein Benzolkern ist,

3. dass den additiv aufnehmbaren Wasserstoffatomen mit der Zahl ‚vier' eine erste Grenze gesetzt ist,

4. dass durch die asymmetrische Aufnahme derselben das dabei beteiligte Kohlenstoffsystem aliphatische, das unbeteiligte System Benzolfunktionen annimmt.

Diesen vier Bedingungen genügt das folgende Schema:



welches als Uebertragung der zentrischen Benzolformen von Baeyer-[4]) Armstrong[5]) auf das Naphtalin erscheint.

---

[1]) Ann. d. Chem. **257**, 41.

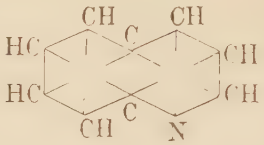
[2]) Nach der Vorschrift von Ebert und Merz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 592 dargestellt, vergl. auch Schieffelin: „Ueber einige tetrahydrierte Diamine der Naphtalinreihe". Inaugural-Dissertation. München 1889, sowie Weber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2206.

[3]) Von Liebermann und Hagen festgestellt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1428.

[4]) Ann. d. Chem. **245**, 128.

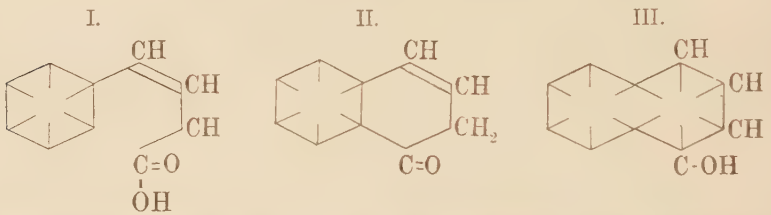
[5]) Journ. of the chem. soc. **51**, 264.

Für das Chinolin gilt das entsprechende Symbol,

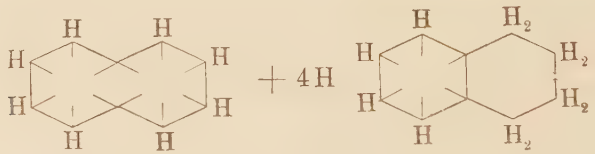


welches überhaupt für alle Kombinationen sechsgliedriger (C und N) Ringsysteme mit gemeinsamen Kohlenstoffatompaaren anwendbar ist."

Diese Formel muss auf den ersten Blick etwas Befremdendes haben, weil wir gewöhnt sind, zwischen den zwei Naphtalinsystemen einen Zusammenhang anzunehmen, der weder leicht sprengbar, noch wieder schliessbar ist, wie sich einmal bei der Synthese von Naphtalinderivaten aus Benzolabkömmlingen zeigt, nach Bamberger durch folgende Symbole formuliert:



und ein anderes Mal bei der Addition von Wasserstoff nach Bamberger:



Das Befremdliche verschwindet aber, wenn man erwägt, dass zentrische Gebilde, wie Naphtaline, Chinoline etc., weder Benzol- noch aliphatische Systeme sind, sondern gewissermassen zwischen beiden stehen. Zudem findet hier keine Valenzlösung in gewöhnlichem Sinne statt. „Wenn Aethylen in Aethan übergeht, so werden zwei zur Kohlenstoffverbindung dienende Kräfte anderweitig, zur Fixierung von Wasserstoff, benützt und die Beziehung der beiden Kohlenstoffatome hört, soweit sie durch eben diese zwei Valenzkräfte vermittelt wurde, gänzlich auf. Eine Rückkehr zu diesen Beziehungen, die Wiederherstellung des Aethylens, findet daher ohne starke Eingriffe nicht statt.

Anderer Natur ist aber die Umwandlung von Benzol und Naph-

talin. Hier dauern die Beziehungen der fraglichen zwei Kohlenstoffatome auch nach der Valenzlösung fort; es findet keine Aufhebung, sondern nur eine Zustandsänderung der betreffenden Bedingungen statt."

Aus diesen Erwägungen lassen sich die erörterten Thatsachen alle ungezwungen erklären.

Der von Bamberger als „potentiell" definierte Zustand des Zweiringssystems erleidet eine Zustandsänderung durch jede Gleichgewichtsstörung, welche bedingt, dass die restierenden Valenzen sich paarweise anordnen. Die zwei als 1 und 2 bezeichneten Valenzen des dihexazentrischen Valenzsystems schliessen sich demzufolge zu-

sammen, mit anderen Worten: gehen aus dem Zustande potentieller Bindung in den aktueller über, d. h. die Gleichgewichtsstörung des einen Systems bedingt den Schluss zum Benzolring des anderen.

Bamberger definiert deshalb folgendermassen:

„Das Naphtalin besteht aus zwei symmetrischen hexazentrischen Systemen,

deren Valenzen in jenem eigentümlichen Zustand potentieller Bindung sind, welcher von Armstrong und Baeyer im Benzol angenommen worden ist.

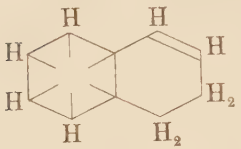
Jedes dieser Systeme ist verschieden von dem rings geschlossenen des Benzols

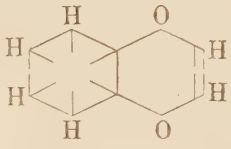
und besitzt daher andere, wenn auch ähnliche Eigenschaften wie dieses.

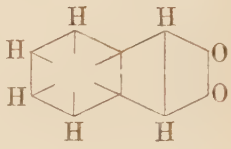
Der potentielle oder ‚zentrische' Zustand der Valenz ist an die Existenz des hexazentrischen Systems geknüpft. Wird der Gleichgewichtszustand des letzteren infolge von Addition erschüttert, so verwandeln sich die bei dieser Gleichgewichtsstörung nicht direkt betei-

ligten potentiellen Valenzen des nämlichen Systems in aktuelle, da sie nicht mehr in der Sechszahl fortbestehen können“ [1]).

Natürlich ist es nicht nötig, dass eine derartige Gleichgewichtsstörung durch Addition von vier Addenden bedingt ist. Auch durch zwei erfolgt dieselbe. Da aber nach den früheren Erörterungen solche Körper als Benzolderivate und nicht als Naphtalinabkömmlinge zu betrachten sind, sind auch Körper wie


Dihydronaphtalin


α-Naphtochinon


β-Naphtochinon

als Benzolderivate anzusprechen.

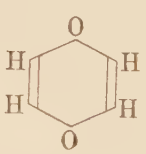
Sie sind freilich zu unterscheiden von denjenigen Körpern, welche die vier freien Valenzen des einen Systems abgesättigt haben, wie z. B. Tetrahydronaphtylamin. Denn das partiell hydrierte, bezw. durch mehrwertige Atome gesättigte System hat in diesem Falle nicht die Funktionen einer aliphatischen Seitenkette (weswegen auch hier die Pfeile fortgelassen sind), sondern besondere Funktionen.

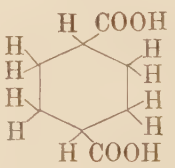
„Man kann nämlich die Benzolabkömmlinge auf drei verschiedene Ringsysteme zurückführen: auf ‚zentrische‘, auf ‚gemischte‘ — ‚sekundärtertiäre‘ — und auf ‚aliphatische‘ — ‚sekundäre‘.

Als typische Beispiele dieser drei Klassen mögen gelten:

I. II. III.

Benzol


Benzochinon


Hexahydroterephtalsäure

Der ‚zentrische Zustand‘, auch ‚potentieller Zustand‘ genannt, wird bedingt durch die sich gegenseitig, ähnlich wie magnetische Anziehungen, richtenden Kräfte. Durch Gleichgewichtsstörung kann:

1. ein Teil der zentrischen Valenzen zur Absättigung von Radikalen benützt werden. Dann entstehen, wie bei der partiellen Reduktion oder bei der Bildung von Chinonen, Körper vom Typus II.

---

[1]) Bamberger und Lengfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1124—25.

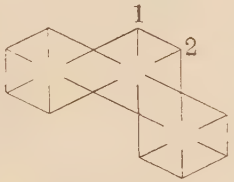
2. Können sämtliche zentrischen Valenzen Verwendung finden, z. B. zur Fixierung von Wasserstoffaddenden, dann entstehen Körper vom Typus III, welche als ringförmig aliphatische Körper aufzufassen sind.

Bamberger kommt deshalb zu dem Schluss, dass nicht die Ringform, sondern der eigentümliche ‚potentielle Zustand' der Valenzen die aromatischen Eigenschaften bedingt" [1]).

Zu vergessen ist jedoch nicht, dass auch diese Theorie nicht etwas Thatsächliches wiedergeben soll, sondern lediglich unseren Anschauungen über die molekulare Anordnung zu Hilfe kommen will. Bamberger verkennt dies keineswegs [2]), betont vielmehr direkt [3]):

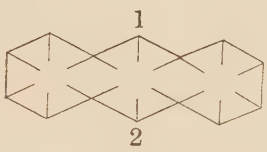
„Ich glaube, dass auch die Reaktionserscheinungen in der Naphtalinreihe zu einem Verzicht auf ein bestimmtes Schema für die Verteilung der Kohlenstoffvalenzen in dem genannten Kohlenwasserstoff führen."

Die soeben für das Naphtalin und verwandte Körper entwickelten Betrachtungen sind natürlich auch in gleichem Masse auf alle mehrkernigen sechsgliedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffsysteme anwendbar. Die zentrischen Formeln des



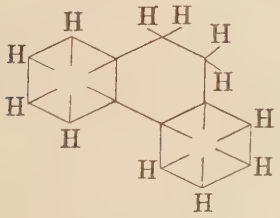
Phenanthren

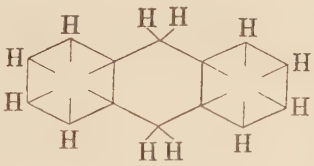
und



Anthrazen

zeigen, dass man es weder mit Naphtalin noch mit Benzolsystemen zu thun hat, jedoch durch Gleichgewichtsstörung, z. B. Addition, dieselben in solche umwandeln kann, vorausgesetzt, dass die Gleichgewichtsstörung an der rechten Stelle erfolgt. Es würden dies z. B. die mit 1 und 2 bezeichneten Punkte sein, wie es thatsächlich von





[1]) Vergl. auch Ann. d. Chem. **257**, 47, Fussnote.

[2]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 45.

[3]) Bamberger und Althause, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1904.

Bamberger konstatiert wurde [1]). Mehr als zwei Wasserstoffatome können nicht aufgenommen werden, da nach Vollzug der Addition im mittleren Komplex die beiden seitlichen Benzolsysteme geworden sind, welche nach allen bisher gemachten Erfahrungen nicht weiter hydrierbar sind [2]).

Das Beobachtungsmaterial ist auf dem Gebiet hochgegliederter Kohlenwasserstoffe nur spärlich und alle Schlussfolgerungen mussten von vereinzelten Thatsachen abgeleitet werden [3]).

Auch für fünfgliedrige Ringsysteme [4]) und Kombinationen von fünf- und sechsgliedrigen Systemen hat Bamberger zentrische Formeln in Vorschlag gebracht [5]).

---

[1]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 839 und **20**, 3076.

[2]) Ebenda.

[3]) Bamberger, Ann. d. Chem. **257**, 1758.

[4]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1758.

[5]) Bamberger und Wulz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2049.